Année 1968 N° d'ordre 205

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Gilbert PETER

Ingénieur-Chimiste E. S. C. M.

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA POLYMERISATION THERMIQUE DU STYRENE EN PRÉSENCE DE NOIR DE CARBONE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 24 Février 1968, devant la Commission d'Examen

MM. H. BENOIT Président

J.-B. DONNET, C. WIPPLER } Examinateurs

Année 1968

N° d'ordre 205

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Gilbert PETER

Ingénieur-Chimiste E. S. C. M.

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA POLYMERISATION THERMIQUE DU STYRENE EN PRÉSENCE DE NOIR DE CARBONE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 23 Février 1968, devant la Commission d'Examen

MM. H. BENOIT Président

J.-B. DONNET, C. WIPPLER } Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547012_0027

UNIVERSITE DE STRASBOURG

Faculté des Sciences

Doyen : Professeur J. H. VIVIEN

Doyens honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H. J. MARESQUELLE, G. MILLOT.

Professeurs Honoraires : P. de BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, H. GAULT, Mlle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

H. J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J. H. VIVIEN	T.	Zoologie et embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY.....	T.	Physique générale et physique nucléaire
L. SACKMANN.....	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD.....	T.	Chimie organique
Mlle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T. T. P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T. T. P.	Minéralogie

R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mlle A. GAGNIEU	T. T. P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T. T. P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T. T. P.	Chimie
A. COCHE	T. T. P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T. T. P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J. P. LONCHAMP.....	T. T. P.	Physique
A. DELUZARCHE	T. T. P.	Chimie
J. B. DONNET	T. T. P.	Chimie physique
R. ARMBRUSTER	T. T. P.	Physique
A. ROCHE.....	T. T. P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P. S. C.	Zoologie
J. COGNE	T. T. P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T. T. P.	Physique
P. MIALHE	T. T. P.	Physiologie animale
J. P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T. T. P.	Chimie
R. WEY	T. T. P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T. T. P.	Physique
M. DAUNE	P. S. C.	Physique
J. P. ADLOFF	T. T. P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T. T. P.	Méthodes mathématiques de la physique
M. ZISMAN	T. T. P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALIER.....	T.	Physique
J. GREMILLARD	T. T. P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques M. P. C.
G. REEB	T.	Topologie

F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P. S. C.	Physique
Mme M. BRINI	P. S. C.	Chimie
G. PERNY	P. S. C.	Physique
R. BARO	P. S. C.	Physique
H. DURANTON	P. S. C.	Botanique
R. WEISS	T. T. P.	Chimie
P. FEDERLIN	T. T. P.	Chimie
J. LERAY	P. S. C.	Physique
J. P. SCHWING	P. S. C.	CHimie
M. SIESKIND	P. S. C.	Physique
G. MONSONEGO	P. S. C.	Physique mathématique
P. GABRIEL	T. T. P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P. A. MEYER	T. T. P.	Mathématiques
G. WEILL	P. S. C.	Physique
J. M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P. S. C.	Chimie
E. FOLLENIUS	P. S. C.	Zoologie
J. LUCAS	P. S. C.	Géologie
G. GLAESER	T.	Mathématiques
J. J. THIEBOLD	P. S. C.	Biologie animale

Professeurs Associés :

S. R. DE GROOT	Physique
K. VESELY	Physicochimie macromoléculaire
R. MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G. LUMER	Mathématiques
R. MORIARTY	Chimie organique
J. AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences:

H. DANAN	Physique
Mme WINTER Ch.	Physique
J. P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
J. H. WEIL	Chimie Biologique
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
D. FOATA	Mathématiques
J. L. VERDIER	Mathématiques
J. M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique
Mr. LACROUTE	Biologie végétale
M. GOUNOT	Botanique
J. PRADINES	Mathématiques
A. GIRARDIE	Biologie animale
F. BECKER	Physique mathématique
J. DEHAND	Chimie minérale
Cl. GODBILLON	Mathématiques
M. KAROUBI	Mathématiques
A. MIGNOT	Mathématiques appliquées

Maître de conférences Associés :

V. AVANISSIAN	Mathématiques
R. A. MASSY-WESTROPP	Chimie organique
Ch. JEFFORD	Chimie organique

Secrétaire : G. SAINT-PE.

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR JEAN-BAPTISTE DONNET

EN HOMMAGE RESPECTUEUX

A MES PARENTS

A MA FIANCEE

A MES AMIS

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie-Physique de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, sous la direction de Monsieur le Professeur J. B. DONNET.

Je tiens à exprimer à mon Maître ma profonde gratitude pour l'intérêt constant avec lequel il a suivi mes recherches et pour les conseils qu'il m'a donnés.

Ce travail a été réalisé grâce à l'appui matériel de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique ; j'adresse mes remerciements les plus sincères à la Direction de la D. G. R. S. T.

Je remercie également très vivement Monsieur G. RIESS, Maître-Assistant à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, pour son aide précieuse dans la réalisation de ce travail.

Que Messieurs les Professeurs H. BENOIT, J. B. DONNET et C. WIPPLER veuillent accepter l'expression de ma gratitude pour l'honneur qu'ils ont bien voulu me faire en examinant ce travail.

INTRODUCTION

La principale application des noirs de carbone est leur incorporation en tant que charge dans les élastomères. Cette opération appelée "renforcement des élastomères par une charge active" améliore de façon remarquable les propriétés technologiques des mélanges obtenus.

Malgré la somme importante de travaux scientifiques qui lui a été consacrée, le phénomène du renforcement n'a pas encore trouvé d'explication satisfaisante. L'étude simultanée des propriétés physiques et chimiques du polyisoprène et du noir de carbone a conduit à deux hypothèses :

- La première fait appel à des forces purement physiques s'exerçant entre les chaînes macromoléculaires et le noir de carbone notamment à des forces d'attraction du type London-Van der Waals et à des forces de nature électrostatiques s'exerçant entre la charge et les chaînes du caoutchouc (1) (2) (3) (4) (5).

Cette aptitude au renforcement est en effet considérablement influencée par certaines propriétés physiques des noirs telles que la taille des particules (6) (7) (8) (9) (10), la dimension des microcristallites (7) et le degré d'agglomération des noirs (11).

- La deuxième hypothèse attribue le renforcement à des liaisons chimiques, créées entre la particule de noir et les élastomères au cours des opérations de malaxage et de vulcanisation.

Les causes chimiques du renforcement peuvent provenir :

- de l'insaturation du polymère (14) (15)

- de la présence en surface des particules de noir de carbone de fonctions chimiques (16) (17)

- de centres superficiels du noir accepteurs de radicaux libres (18) (19) (20) (21) (22) (23).

En vue d'examiner les possibilités de renforcement par voie chimique et notamment l'influence de centres superficiels accepteurs de radicaux libres, J.B. DONNET et G. HENRICH (23) (24) ont été amenés à étudier la polymérisation thermique du styrène en présence de noir de carbone. Une étude plus systématique de la polymérisation thermique du styrène en présence d'un noir déterminé fut ensuite entreprise par DONNET et GELDREICH (24) (25).

Le présent travail a pour but :

- de compléter les études cinétiques de cette polymérisation pour différents types de noir

- de vérifier que les résultats obtenus par GELDREICH peuvent se transposer à d'autres noirs

- d'examiner les conditions de greffage de chaînes macromoléculaires sur le noir de carbone par l'intermédiaire de ses fonctions chimiques superficielles.

Vu l'importance de la stabilisation des matières plastiques (27) (28) (29), une telle réaction de greffage aurait le très grand intérêt de permettre d'obtenir par voie chimique des matières plastiques renforcées présentant des propriétés pouvant avoir un intérêt industriel, en particulier une stabilité thermique accrue et un caractère semi-conducteur (30) 31) (32).

Si la charge prédomine on obtient par réaction de greffage des charges actives possédant des propriétés nouvelles, telles que la dispersibilité dans certains solvants ou la compatibilité avec les polymères correspondants (32) (33).

ETAT DES CONNAISSANCES ACTUELLES

Polymérisation thermique du styrène.

Le styrène purifié est un des rares monomères à polymériser thermiquement de façon assez reproductible. Nous pouvons donc, en utilisant le styrène, étudier sa polymérisation thermique en présence de noir de carbone tout en évitant les interactions que ne manquerait pas d'entraîner l'emploi d'un initiateur de polymérisation peroxydique ou azo. Il faudrait en effet tenir compte de la réaction possible des radicaux issus de ces initiateurs avec le noir (23) (44).

Quoique le styrène soit le monomère dont on connaît le mieux la polymérisation, le mécanisme de formation thermique des radicaux est encore discuté (34) (35) (36).
Récemment BENSON (37) a proposé une réaction bimoléculaire du type

$$2\ CH_2 = CHPh \rightleftharpoons \dot{C}HPh\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}HPh$$

suivie par une réaction de transfert rapide

$$\dot{C}HPh\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}HPh + CH_2 = CHPh \longrightarrow$$

$$CH_3\text{-}\dot{C}HPh + \underset{\underset{CH_2\text{-}\dot{C}HPh}{|}}{CH} = CHPh$$

Polymérisation thermique du styrène en présence de noir de carbone.

Dès 1949, J. W. BREITENBACH et H. PREUSSLER (38)

signalèrent l'effet inhibiteur du noir de carbone sur la polymérisation du styrène. En 1955, M. C. R. SIMONS (39) confirma ce résultat et remarqua l'activité catalytique du noir au sein d'une polymérisation radicalaire.
Par la suite, M. SZWARCZ (40) proposa d'expliquer ce phenomène d'inhibition par l'affinité du noir de carbone pour les radicaux libres.

C'est en 1959 que J. B. DONNET et G. HENRICH (23) (41) entreprirent une étude plus approfondie de la polymérisation thermique du styrène en présence de noir de carbone. Ils trouvèrent que la période d'inhibition est une fonction croissante de la concentration en noir et de la quantité d'oxygène présente dans le milieu réactionnel. Ils ont également montré que les valences libres superficielles n'interviennent pas dans le mécanisme de cette polymérisation mais que les quinones polycycliques superficielles du noir sont responsables de la période d'inhibition (22) (23) (41).

A la même époque G. KRAUS , J. T. GRUVER et K. W. ROLLMANN (42) aboutissaient à des conclusions analogues. Des mesures de résonance paramagnétique électronique leur permirent de montrer qu'il n'existe pas de relation entre le pouvoir inhibiteur ou catalytique du noir et le taux d'électrons non appariés.

La période d'inhibition n'est pas supprimée si la polymérisation du styrène en présence de noir est amorcée par un générateur de radicaux libres, mais dans ce cas on n'observe pas d'accélération (43).

Enfin DONNET et GELDREICH (24) (25) étudièrent la polymérisation thermique du styrène en présence de noir, en absence de toute trace d'oxygène. Ces travaux ont permis d'interpréter le mécanisme de l'inhibition mais n'ont apporté que quelques éléments nouveaux quant à l'accélération.

Très récemment DEVINEY et WHITTINGTON (26) ont confirmé par des méthodes radiochimiques les travaux effectués dans ce domaine au laboratoire de Chimie-Physique de Mulhouse. Ces auteurs apportent une preuve radiochimique directe de l'arrachement d'un hydrogène tertiaire par les groupes quinoniques des noirs. Ils ont également montré que pendant la polymérisation thermique du styrène en présence d'un noir réduit et marqué au tritium, les hydrogènes des groupements phénoliques participent à la polymérisation notamment par des réactions de transfert sur les chaînes en croissance. Leurs travaux infirment en majeure partie l'hypothèse d'OHKITA selon laquelle les hydrogènes des noyaux aromatiques seraient le siège des réactions de transfert et de greffage.

En reprenant l'étude de la polymérisation thermique, en présence de différents types de noir, nous nous sommes proposés de déterminer l'influence de la surface spécifique et du taux d'oxygène des noirs sur l'accélération de la polymérisation ; nous avons également cherché à mieux connaître l'ensemble des phénomènes d'inhibition, d'accélération et de greffage.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - CARACTERISATION ET PURIFICATION DES NOIRS

I - Généralités

Le carbone élémentaire peut exister sous plusieurs formes, notamment des formes cristallines comme le diamant et le graphite et des formes moins organisées comme les pyrocarbones, les noirs de carbone et les charbons.

Le noir de carbone se présente sous la forme de particules sensiblement sphériques dont le diamètre moyen peut varier d'une centaine d'angströms à quelques microns. Des travaux récents (47) (48) ont permis de montrer que la particule élémentaire des noirs au four et des noirs thermiques est formée d'une portion centrale faiblement organisée, entourée de cristallites disposés parallèlement à la surface.

Le noir de carbone est un pigment essentiellement constitué de carbone dont la teneur varie de 80 % à 99 % suivant le mode de fabrication. L'analyse élémentaire met en évidence à côté du carbone la présence d'oxygène et d'hydrogène liés au carbone sous forme de fonctions chimiques superficielles, et l'on pense actuellement que la surface des particules peut être

considérée comme un système aromatique polynucléaire comportant des groupes chimiques tels que des groupements carboxyles, hydroxyles, quinoniques ou aroxyliques ainsi que des radicaux libres (16) (17) (21) (22) (23) (44) (45) (46).
D'autres constituants tels l'azote et le soufre sont souvent présents à l'état de traces. Enfin la combustion du noir de carbone laisse des cendres formées en majeure partie de fer.

II - Caractéristiques physiques et chimiques des noirs.

Notre étude a porté sur les sept noirs de carbone suivants : (voir tableau I).

Rappelons brièvement les trois principaux procédés industriels de fabrication des noirs de carbone :

- Le procédé au "tunnel" (channel process) basé sur la combustion incomplète de gaz naturels (principalement du méthane) au contact de parois froides.

- Le procédé au "four" (furnace process) qui est le plus important industriellement ; il consiste en une combustion partielle d'hydrocarbures gazeux ou liquides additionnés d'air dans un four, de manière à obtenir une flamme turbulente.

- Le procédé thermique (thermal process) dans lequel le noir de carbone est obtenu par décomposition thermique pure (en l'absence de toute combustion partielle).

Signalons encore les noirs de cornue et les noirs d'acétylène (46).

TABLEAU 1

Nom commercial	Fournisseur	Procédés de fabrication - Type
Carbolac 1	G. L. CABOT U. S. A.	noir au TUNNEL type colorant
Supercarbovar	"	noir au TUNNEL type colorant
Sphéron 6	"	noir au TUNNEL M. P. C. (medium processing channel)
Graphon *		Sphéron 6 graphité à 2700°C
Philblack O	PHILLIPS Petroleum Co U. S. A.	noir au FOUR H. A. F. (high abrasion furnace)
ARO 175	J. M. HUBER Co U. S. A.	noir au FOUR
Sterling F. T.	G. L. CABOT U. S. A.	noir THERMIQUE F. T. (fine thermal)

* le "Graphon" a sensiblement même surface spécifique que le Sphéron 6 mais ne possède pratiquement plus de groupements chimiques superficiels.

Le procédé au "tunnel" permet la préparation de particules de petit diamètre, intensément colorées en noir, et utilisées principalement dans l'industrie des peintures, vernis et encres d'imprimerie. Les procédés au "four" et thermiques permettent la préparation des noirs destinés à l'industrie du caoutchouc et des matières plastiques.

Les caractéristiques physiques et chimiques des noirs de carbone utilisés ont été déterminées au laboratoire et sont résumées dans le tableau II.

La différence entre les surfaces déterminées par microscopie électronique et les surfaces B. E. T. permet de rendre compte de la porosité.

La détermination des fonctions chimiques superficielles présentes à la surface des particules peut se faire par différentes méthodes (16) (23) (49) (50) (51). Mais la concordance entre les différents résultats n'est pas parfaite.

Nous avons utilisé la méthode préconisée par H. P. BOEHM et ses collaborateurs (52) (53) (54). Ces auteurs distinguent :

- des acides carboxyliques salifiables par le bicarbonate de sodium

- des groupes lactoniques dont le cycle est ouvert par le carbonate de sodium

- des phénols neutralisables par la soude

- des groupes carbonyles supposés être essentiellement des groupes quinoniques susceptibles d'additionner l'alcoolate de sodium.

TABLEAU II

Noms	D_A Å	S_{ME} $m^2/g.$	S_{BET} $m^2/g.$	% C	% H	% O	% N	Quinone me/g.	Quinone 10^{-3} me/m^2
Carbolac 1	106	264	950	82,24	2,46	9,68	1,53	0,71	0,75
Supercarbovar	140		400	93,90	0,88	3,03	0,42	0,60	1,5
Sphéron 6	287	113	120	93,60	0,73	3,22	0,52	0,23	1,9
Graphon	208	114	110	99,54	0,11	0	0,36	0	0
ARO 175	236	98	88	96,34	0,41	1,32	0,21	0,28	3,2
Philblack O	345	84	80	96,87	0,46	1,17	0,13	0,25	3,1
Sterling FT	1840	17	13	99,00	0,34	0,51	0	0,002	0,15

Le diamètre arithmétique moyen D_A est déterminé par microscopie électronique.
La surface spécifique S_{ME} est calculée à partir de ce diamètre moyen.
S_{BET} désigne la surface spécifique mesurée par adsorption d'azote selon la méthode B. E. T.

Les échantillons de noir de carbone sont traités sous agitation par les réactifs basiques dans des flacons fermés. Après une centrifugation permettant de séparer le noir de la solution, on dose l'excès de base à la microburette.

III - Purification des noirs de carbone.

Les noirs industriels contiennent de nombreuses impuretés dont les principales sont :

- des métaux (surtout du fer) provenant des appareillages

- des huiles ou des graisses résultant de la combustion incomplète des hydrocarbures.

1) - Elimination des métaux.

La purification préconisée par GARTEN (18) (55) et MARCHAND (56) consiste en un traitement du noir de carbone par de l'acide chlorhydrique 1/1 à reflux et sous bonne agitation pendant 24 heures.

La suspension est ensuite filtrée sur verre fritté et le noir est lavé à l'eau distillée. Pour parfaire la purification, on procède à une extraction à l'eau distillée dans un appareil de Soxhlet. Le noir est alors séché sous vide à 70°C.

2) - Elimination des impuretés organiques.

Ce noir est ensuite soumis à une extraction au toluène dans un appareil de Soxhlet jusqu'à ce que le solvant ne

se colore plus en jaune. Le noir est séché à nouveau sous vide.

Remarque : Nous avons procédé à un séchage sous vide à 70°C plutôt qu'à un séchage à l'air à 130°C afin d'éviter l'oxydation du noir.

B - TECHNIQUE DE POLYMERISATION

Le remplissage des dilatomètres et les différentes opérations de dégazage des noirs, du solvant et du monomère sont pratiqués sur une rampe de distillation sous vide schématisée par la figure 1.

1) - Purification du monomère.

Le styrène monomère employé au cours de la polymérisation est préalablement débarrassé des stabilisateurs acides qu'il contient, par lavage à la soude à 5 %. Après plusieurs lavages à l'eau distillée le monomère est séché sur du chlorure de calcium anhydre puis distillé sous pression réduite sur hydrure de calcium.

Le styrène est alors introduit dans le ballon A de la rampe de distillation, séché à nouveau sur hydrure de calcium puis dégazé par plusieurs congélations et réchauffements successifs sous un vide de 10^{-3} mm de mercure.

Une prépolymérisation sous atmosphère d'azote purifié permet de consommer les dernières traces d'oxygène encore présentes. L'azote passe sur une colonne de catalyseur B. T. S. réduit qui absorbe l'oxygène résiduaire, puis sur une colonne de potasse suivie par une colonne de tamis moléculaire afin d'éliminer les dernières traces de vapeur d'eau.

Après élimination de l'azote par dégazage, le monomère est distillé, sous vide, dans les tubes récepteurs B, par

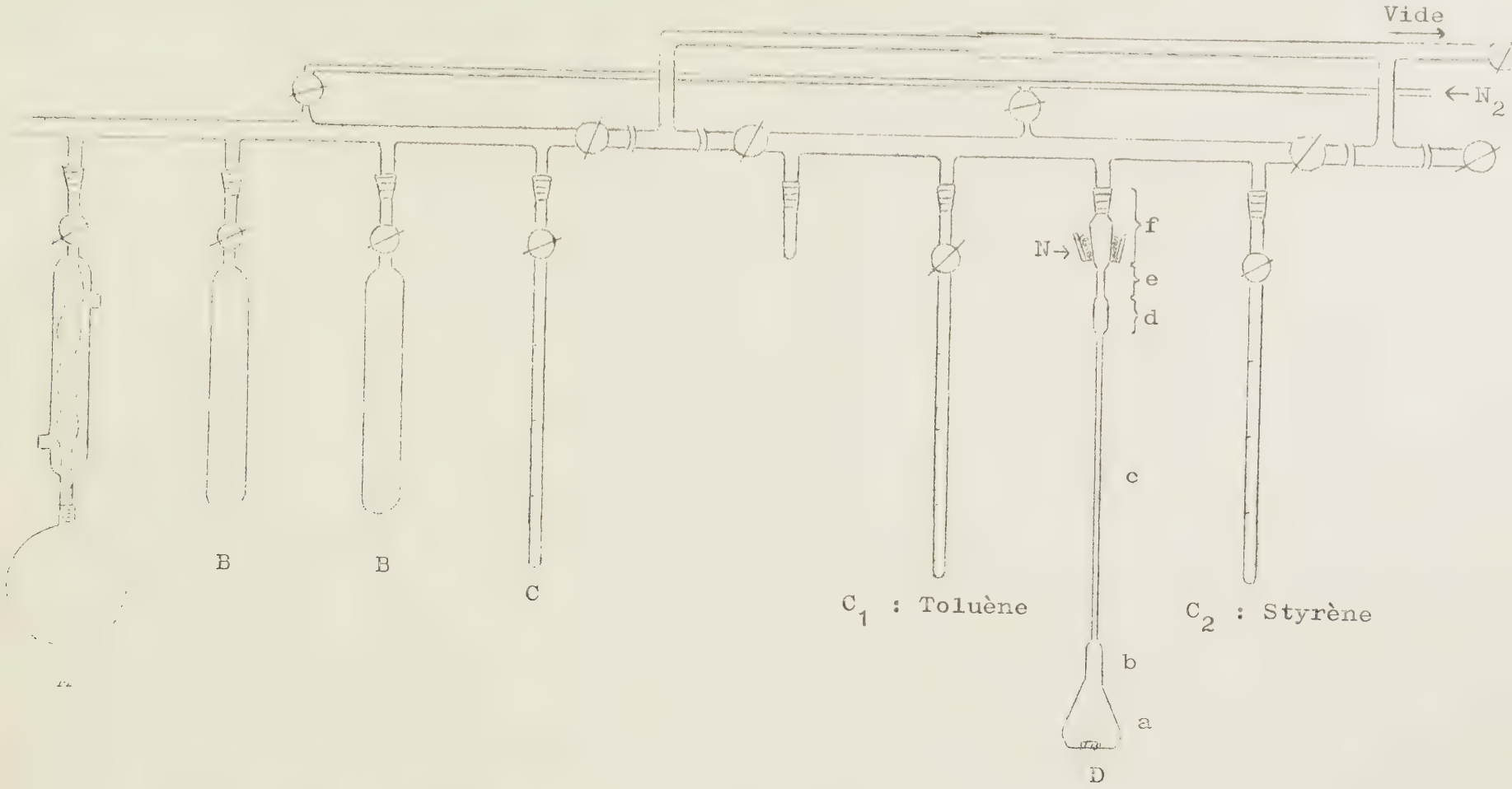


FIG. 1 : RAMPE DE DISTILLATION SOUS VIDE

la méthode des parois froides, la source chaude étant la température ambiante, et la source froide l'azote liquide.
Les tubes récepteurs sont conservés dans l'azote liquide entre les différentes expériences.

Dans chaque tube ont été introduits de l'hydrure de calcium et un aimant. Ainsi procède-t-on avant chaque nouvel essai, à un ou deux dégazages sous agitation afin d'éliminer les traces de gaz et de vapeur d'eau provenant d'éventuelles rentrées d'air.

Une distillation de la fraction centrale dans des tubes gradués C permet de mesurer les quantités à engager.

2) - Purification du toluène.

Une distillation sur copeaux de cuivre permet de débarrasser le toluène de ses principales impuretés et notamment des produits soufrés. Le solvant est alors redistillé sur sodium puis séché sur hydrure de calcium.
Il est dégazé et distillé, selon la même technique que le styrène, directement dans les tubes gradués C.

3) - Confection des dilatomètres.

Sur la partie droite de la rampe de la figure 1, nous avons représenté le dilatomètre employé pour nos mesures.

Il se compose :

- d'une fiole conique d'Erlenmeyer (a) d'un volume de 50 cm^3 .

- d'une tige dilatométrique (c) constituée par du tube semi-capillaire calibré de 0,3 cm de diamètre

- d'un tube de garde (d)

- d'un semi-capillaire (e) permettant un scellement facile à la fin du remplissage

- d'un cône (f) surmonté d'un rodage s'adaptant sur la rampe.

Selon le poids de noir de carbone introduit, le volume du dilatomètre varie. Un calcul tenant compte du poids de noir introduit et de la différence des volumes spécifiques du monomère et du solvant entre 20°C et 95°C permet de déterminer le volume (a) plus (b) à froid. Cette détermination se fait au moyen d'une burette.

4) - Remplissage du dilatomètre.

Le noir de carbone et un barreau magnétique sont alors introduit dans cette enceinte (a) (b) sur laquelle est soudé l'ensemble (c) (d) (e) (f).
Le noir de carbone est dégazé par chauffage à 200°C pendant 36 heures sous un vide de 10^{-3} mm de mercure. Nous avons opéré à une température inférieure à celle préconisée par GELDREICH (25) afin d'éviter toute décomposition thermique des fonctions oxygénées superficielles.

Le monomère et le solvant sont distillés dans le dilatomètre à partir des tubes C_1 et C_2 par la technique des parois froides.

Une petite nacelle (N) garnie de laine de verre et située autour du cône (f) est régulièrement imprégnée d'azote liquide. Cette paroi froide intermédiaire accélère considérablement la distillation du monomère et du solvant dans le dilatomètre.

Après un ultime dégazage le dilatomètre est scellé en (e) et conservé à la température de l'azote liquide jusqu'à introduction dans le thermostat.

5) - Conditions opératoires.

Sauf pour les études cinétiques en fonction de la température, toutes les polymérisations ont été effectuées à 95° ± 0,05°C dans un thermostat comportant une agitation magnétique maintenant le noir de carbone en suspension dans le milieu réactionnel.
Il est nécessaire de thermostater la tige du dilatomètre pour éviter l'apparition de bulles de vapeur qui perturbent le niveau du liquide dans le semi-capillaire.

Un cathétomètre au 1/10 de millimètre permet de suivre la contraction de volume intervenant au cours de la polymérisation, contraction résultant de la différence de densité entre le polymère et le monomère, cette différence étant de 0,1884 à 95°C.

Au cours de nos essais, nous avons fait varier indépendamment trois paramètres :

- la concentration en noir de carbone
- la concentration en monomère
- la température de polymérisation.

Lors de l'étude de la concentration en noir de carbone, tous les essais ont été effectués à 95°C avec :

- 30 cm^3 de styrène soit 27,18 g. qui représentent 4,8 moles/l.
- 20 cm^3 de toluène, ces volumes étant mesurés à 20°C
- des quantités de noirs variant de 1 % à 10 % par rapport au poids de monomère engagé.

La concentration en Sphéron 6 restant constante, nous avons fait varier la concentration en monomère de 20 % à 100 % par rapport à la solution initiale styrène - toluène.

Nous avons également procédé à la polymérisation des essais témoins correspondants, c'est à dire en l'absence de noir.

L'influence de la température sur la polymérisation du styrène a été étudiée à 85°C, 95°C, 100°C, 105°C en présence de 5 % de Sphéron 6.

6) - Détermination du taux de conversion.

Le taux de conversion est déterminé d'après la contraction du volume selon FOX et LOSHAEK (57).

Les valeurs trouvées des volumes spécifiques du monomère et du polymère à 95°C sont respectivement de 1,1939 et 0,9729 cm^3 par gramme. Ces valeurs sont en bon accord avec celles données par BOUNDY et BOYER (58).

La variation de volume ΔV résultant de la transformation de 1 g. de monomère en 1 g. de polymère est donc de 0,221 cm^3. Elle se traduit par une variation de hauteur du niveau dans le semi-capillaire égale à :

$$ho_{cm} = \frac{\Delta V\ cm^3}{S\ cm^2} = \frac{0,221}{(0,15)^2 \times \pi} = 3,123\ cm.$$

Le taux de conversion instantané en fonction de la variation h du niveau dans le semi-capillaire est donné par la relation :

$$\% \text{ monomère converti} = \frac{hcm \times 100}{3,123 \times 27,18}$$

Des lectures faites au cathétomètre, toutes les 20 minutes, permettent donc de suivre le degré d'avancement de la polymérisation et d'en tracer la courbe en fonction de la durée de la polymérisation.

7) - Obtention du polymère.

A un taux de conversion d'environ 20 %, la polymérisation est arrêtée par un refroidissement brusque de l'ampoule réactionnelle. La solution de polymère est alors versée sous agitation, dans un grand excès de méthanol et le polymère précipité est séché à 50°C en étuve sous vide.

Le taux de conversion déterminé par pesée du polymère est donné par la relation :

$$\% \text{ monomère converti} = \frac{(P - p) \times 100}{Q}$$

P = poids du mélange polystyrène - noir

p = poids de noir engagé

Q = poids de monomère engagé.

Ce taux de conversion est légèrement inférieur à celui calculé d'après la méthode dilatométrique. Cette différence est due à des pertes inévitables lors des opérations de précipitation, de séchage et de pesée du polymère.

C - SEPARATION DE L'HOMOPOLYMERE DU NOIR.

La séparation homopolymère - noir est une opération difficile car le noir est maintenue en suspension dans les solvants du polystyrène par l'intermédiaire des chaînes macromoléculaires greffées ou adsorbées à sa surface.

En vue de séparer le polymère greffé sur la charge, de l'homopolymère formé simultanément, on dissout le produit réactionnel précipité à raison de 3 % dans le toluène. Le noir de carbone n'est séparable de cette suspension ni par filtration, ni par extraction dans un appareil de Soxhlet : étant pratiquement "solubilisé" il passe à travers les verres frittés et les cartouches d'extraction. Une centrifugation sous 15 000 g pendant deux heures permet cependant de séparer l'homopolymère qui demeure dans la solution claire surnageante, d'un dépôt obtenu en fin de centrifugation et qui contient la charge et le polymère greffé. Pour parfaire la purification, le dépôt est remis en suspension dans le toluène et soumis à une nouvelle centrifugation.

La solution limpide est prélevée à l'aide d'une pipette et le polymère dissous est précipité au méthanol. Nous obtenons un homopolymère presque blanc qui servira à l'étude des poids moléculaires.

Le dépôt formé par le noir et le polymère greffé à sa surface est précipité au méthanol et séché à l'étuve sous vide à 50°C. Après un broyage, ce noir porteur de chaînes macromoléculaires sera soumis à une analyse élémentaire afin de déterminer le poids de polymère fixé.

D - DETERMINATION DU POIDS MOLECULAIRE.

La détermination des poids moléculaires a été effectuée par viscosimétrie sur l'homopolymère séparé par centrifugation du noir greffé.

Ce polymère est dissous dans du benzène bidistillé à raison de 0,5 g. à 1 g. de polystyrène environ pour 100 cm^3 de solution.
Après filtration de la solution sur un verre fritté n° 4, 20 cm^3 sont pipetés dans un viscosimètre à dilution, thermostaté à 25° ± 0,05°C. Ainsi avons-nous étudié à chaque fois des solutions de concentration C, $\frac{C}{2}$, $\frac{C}{3}$, $\frac{C}{4}$.

Après chaque série de mesures le viscosimètre est lavé au benzène bouillant et de temps en temps à l'acide nitrique fumant.

La valeur de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ est obtenue par extrapolation graphique de η_{sp}/C en fonction de C, "C" étant la concentration en grammes pour 100 cm^3 de solution.

Le poids moléculaire se déduit de $[\eta]$ en employant la formule de MARK-HOUWINK :

$$[\eta] = KM_n^a$$

M_n étant la masse moléculaire en nombre
$K = 0,75\ 10^{-4}$ et $a = 0,78$ étant deux constantes empiriques qui ont été déterminées par EWART et TINGEY (59).

CHAPITRE II

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Sur les figures 2 à 8 nous avons porté le taux de conversion en fonction de la durée de la polymérisation pour des teneurs en noir de 0 % (essai témoin), 1 %, 2 %, 5 %, 10 %.

Il apparaît que pour tous les types de noir, nous obtenons :

- une période d'inhibition souvent importante, suivie
- d'une réaction accélérée, comme le montre la comparaison des pentes de la courbe témoin et des courbes obtenues en présence de noir.

Ces deux phénomènes observés pour un noir de carbone sont donc généraux. Néanmoins plusieurs remarques s'imposent :

1) Tous les noirs à l'exception des deux noirs "type colorant" suivent la même loi :

la période d'inhibition et la vitesse horaire de polymérisation sont des fonctions croissantes de la concentration en noir de carbone.

Par contre la présence du "Carbolac 1" entraîne pour certains essais des périodes d'inhibition décroissantes alors que celle du "Supercarbovar" produit des vitesses d'autant plus faibles que la concentration en noir est plus élevée (figures 4 et 5).

Fig. 2 POLYMERISATION DU STYRENE EN PRESENCE DE "SPHERON 6"

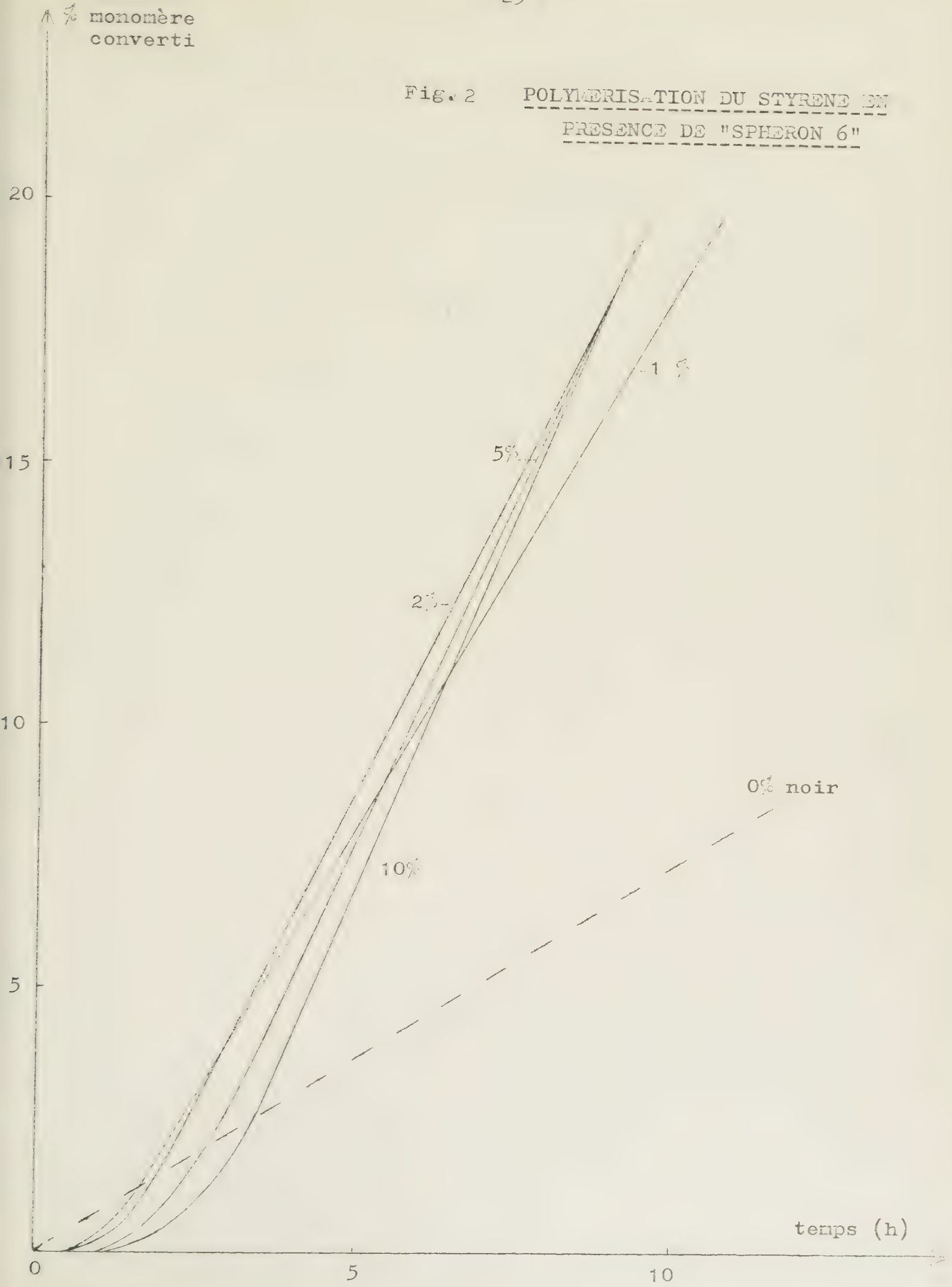


Fig. 3 POLYMERISATION DU STYRENE EN PRESENCE DE "ARO 175"

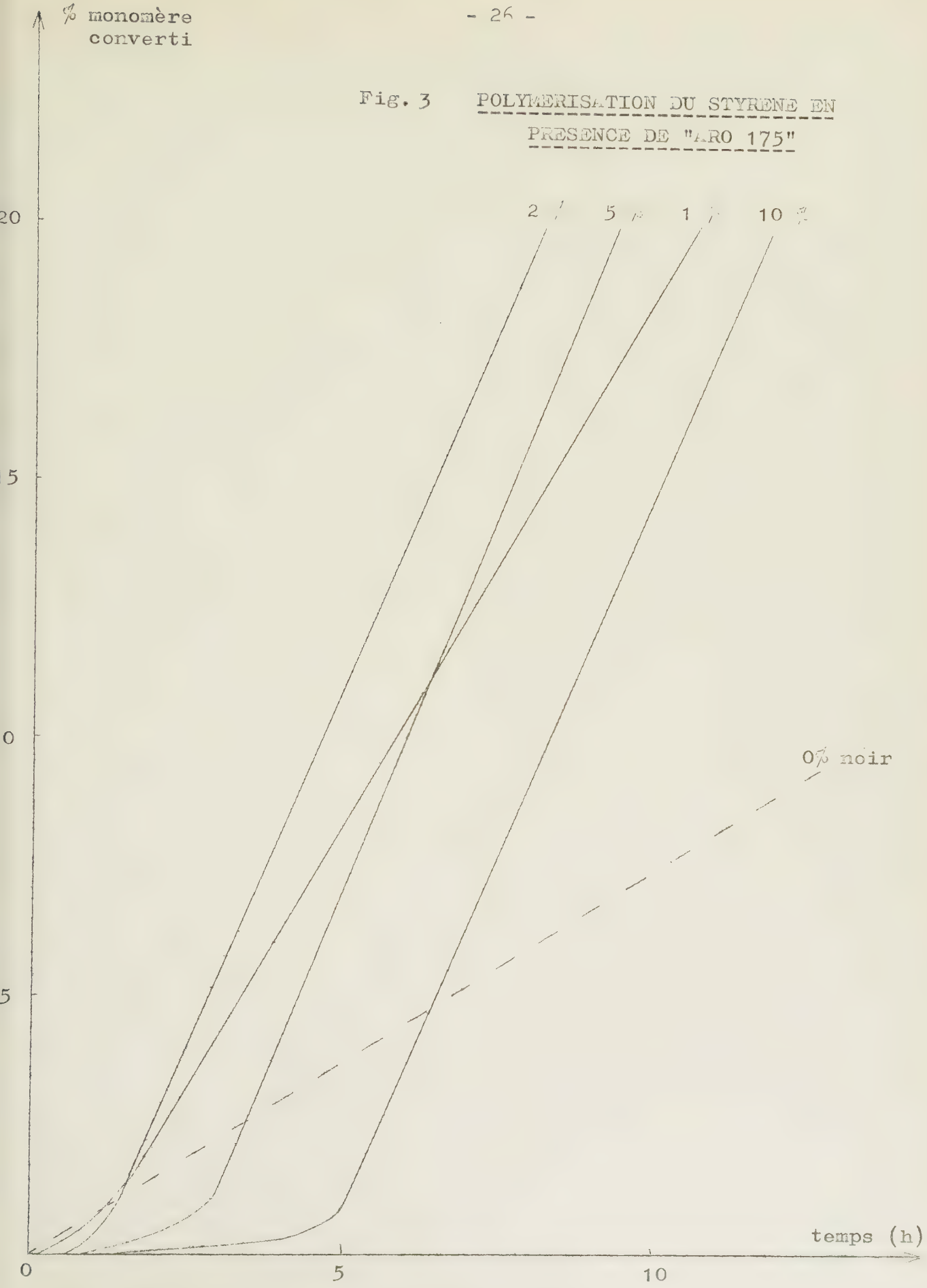


Fig.4 POLYMERISATION DU STYRENE EN PRESENCE DE "CARBOLAC 1"

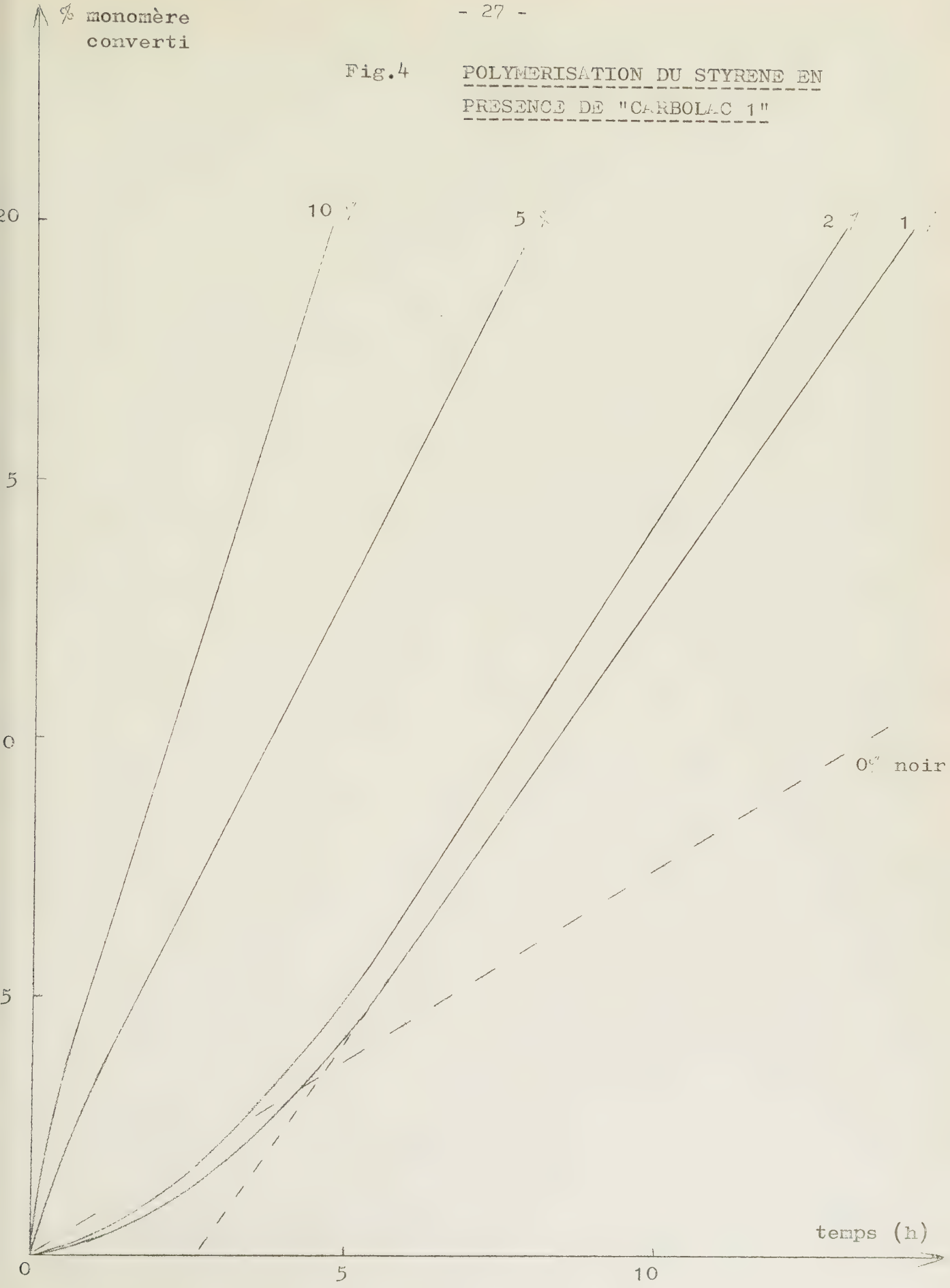
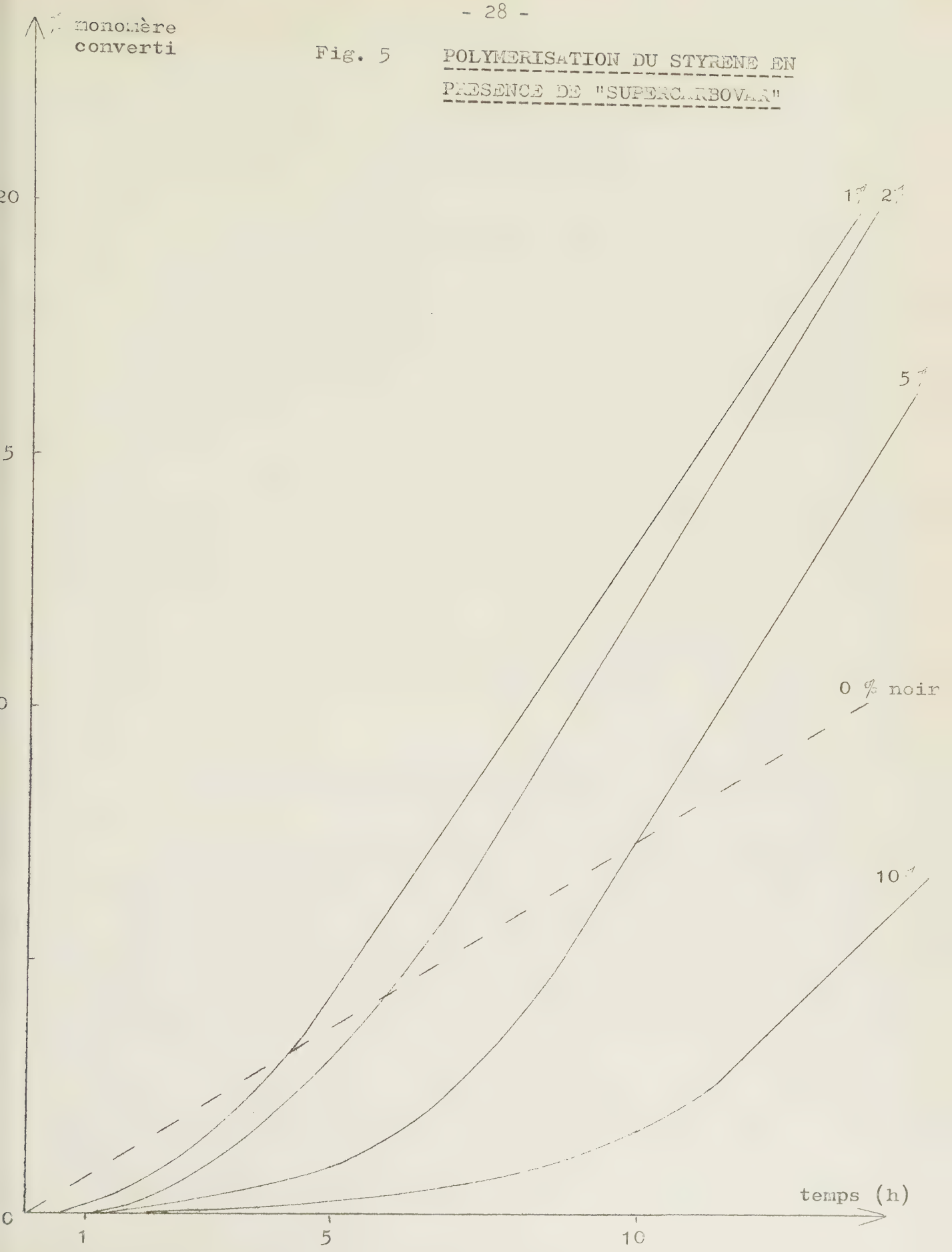


Fig. 5 POLYMERISATION DU STYRENE EN PRESENCE DE "SUPERCARBOVAR"



2) Le "Graphon" (figure 6) n'a que peu d'influence sur la polymérisation thermique du styrène.

Les périodes d'inhibition sont nulles (il est permis de penser que les petits retards à la polymérisation observés pour les essais à 5 % et 10 % de noir sont attribuables à des traces d'oxygène résultant de dégazages imparfaits) et les vitesses de polymérisation, voisines de celles du styrène pur, sont nettement plus faibles que celles observées en présence d'autres noirs.

3) Les résultats relatifs au "Sterling FT" (figure 7), c'est à dire à une particule de noir de grand diamètre à faible surface spécifique, sont très voisins de ceux observés avec le "Graphon".

4) Dans tous les cas la vitesse de polymérisation demeure constante jusqu'à des taux de conversion d'au moins 20 %.

I - DISPERSION DANS LE MILIEU REACTIONNEL

Les noirs de carbone ne se dispersent pas dans le milieu réactionnel avant la polymérisation. Ce n'est qu'en fin de la période d'inhibition que l'on observe une suspension colloïdale de noir dans la solution.
Ce phénomène de dispersion s'observe pour tous les noirs sauf pour le "Graphon" et à un degré moindre pour le "Sterling FT".

Comme nous l'avons déjà noté, nous obtenons par centrifugation, des noirs porteurs de chaînes macromolécu-

Fig. 6 POLYMERISATION DU STYRENE EN PRESENCE DE "GRAPHON"

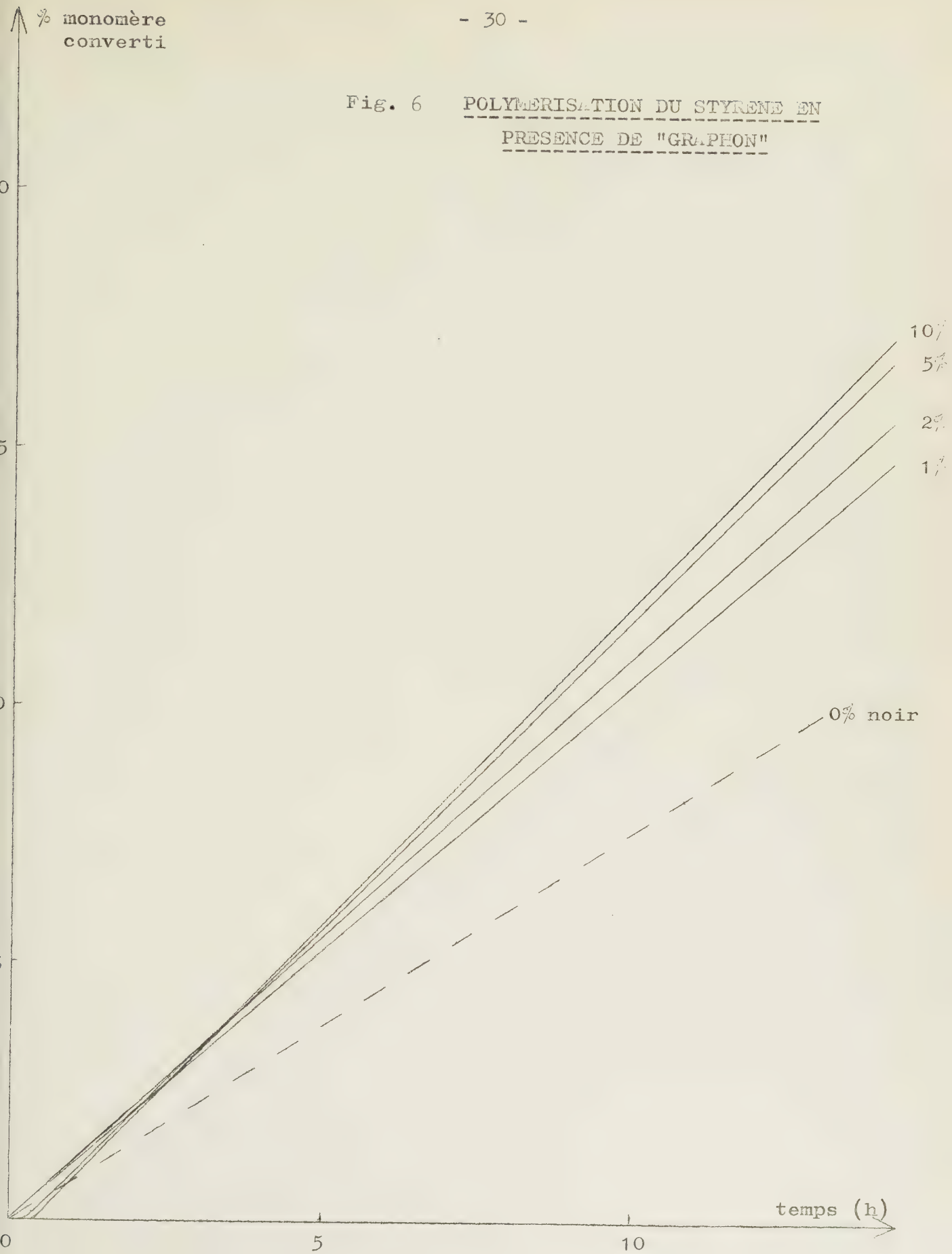
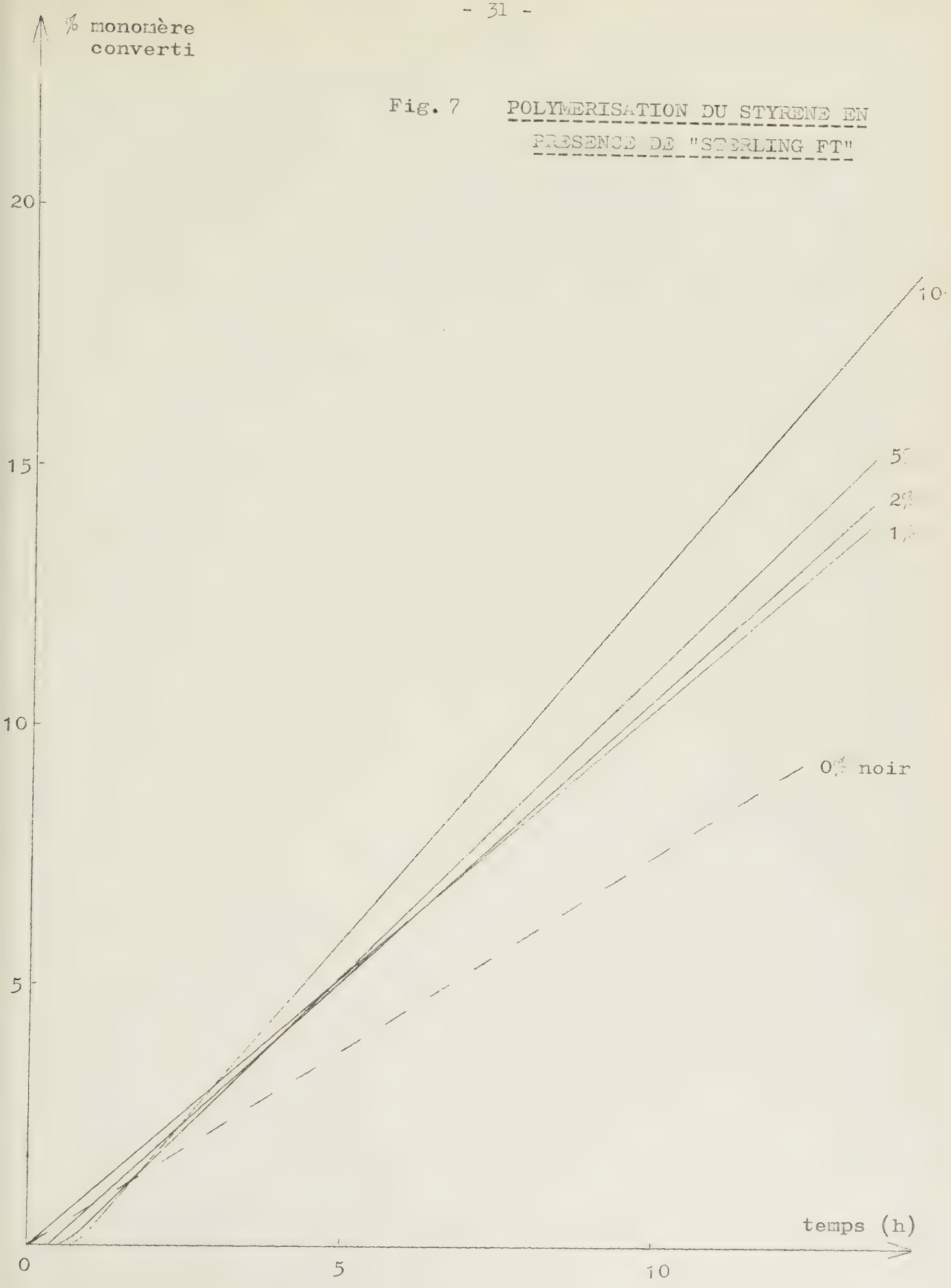


Fig. 7 POLYMERISATION DU STYRENE EN PRESENCE DE "STERLING FT"



laires . Ces noirs, à l'exception du Graphon et du Sterling FT, se dispersent dans les solvants du polystyrène pour donner des suspensions stables qui ne décantent pas, même au bout de plusieurs mois, preuve que la charge a été modifiée chimiquement alors que le Graphon "centrifuge" décante au bout de quelques heures.

II - REPRODUCTIBILITE DES ESSAIS.

Les phénomènes d'inhibition et d'accélération sont très sensibles à la présence de traces d'oxygène. Nous avons fait au minimum deux essais pour chaque concentration en noir de carbone. Nous avons également repris les expériences effectuées par GELDREICH (25) en présence de "Philblack O".

De façon générale nous avons toujours observé une bonne reproductibilité de la durée de la période d'inhibition "τ" qui est déterminée - conventionnellement - par l'intersection de la partie rectiligne de la courbe avec l'axe des temps (figure 8). Cette dénomination englobe en fait le retard à la polymérisation ou période d'inhibition propre et le phénomène d'induction de la polymérisation.

La concordance entre les valeurs des vitesses horaires de polymérisation est excellente du moins pour des essais dont la concentration en noir est inférieure ou égale à 10 % comme le montre le tableau III où nous donnons les résultats de deux séries d'essais.

On voit que la vitesse horaire de polymérisation, qui est de 0,74 % de monomère converti en absence de noir, est déterminée à $\pm$ 0,05 %, les périodes d'inhibition étant déterminées avec une erreur n'excédant pas dix minutes.

Le tableau IV donne les valeurs expérimentales retenues auxquelles il faut ajouter les résultats suivants :

3 %	Philblack O	τ = 105 mn	v = 2,75 %/h
3 %	Sphéron 6	τ = 100 mn	v = 2,50 %/h.

Fig. 8 POLYMERISATION DU STYRENE EN PRESENCE DE "PHILBLACK O"

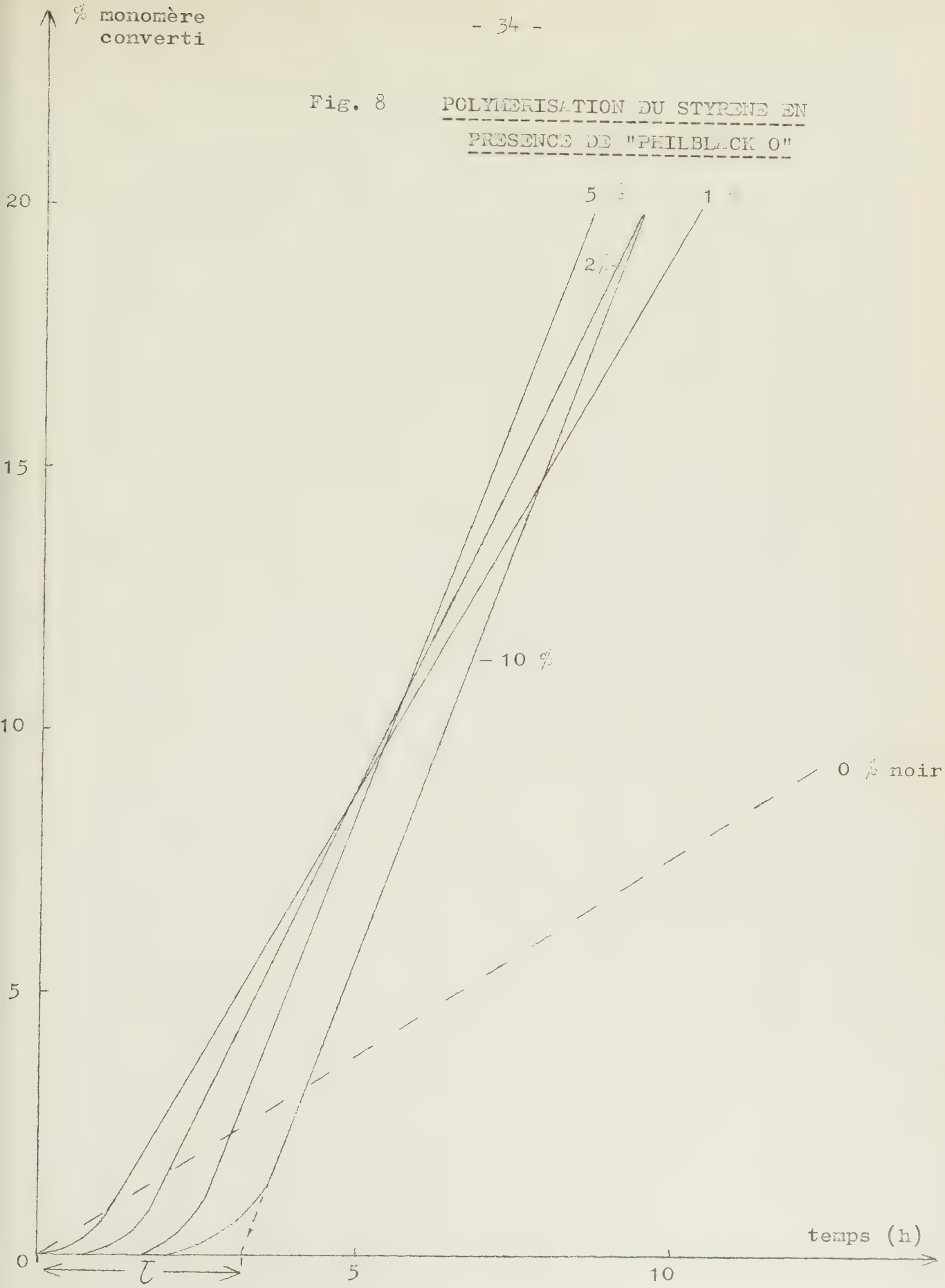


TABLEAU III

NOIRS	1 %		2 %		5 %		10 %	
	période d'inhibition τ mn	v %/h	τ mn	v %/h	τ mn	v %/h	τ mn	v %/h
Carbolac 1	158 mn	1,75 %	147 mn	1,89 %	0 mn	2,40 %	0 mn	3,90 %
	162 mn	1,75 %	154 mn	1,92 %	0 mn	2,41 %	0 mn	3,90 %
Supercarbovar	150 mn	1,80 %	230 mn	2 %	370 mn	1,95 %	540 mn	1,15 %
Sphéron 6	60 mn	2,05 %	50 mn	2,35 %	120 mn	2,65 %	160 mn	2,[illegible] %
	60 mn	2,05 %	80 mn	2,44 %	120 mn	2,55 %	140 mn	2,80 %
Graphon	0 mn	1,05 %	0 mn	1,12 %	8 mn	1,20 %	20 mn	1,25 %
	0 mn	1,05 %	0 mn	1,08 %	11 mn	1,20 %	21 mn	1,25 %
Philblack 0	40 mn	2,08 %	80 mn	2,46 %	135 mn	3,14 %	1[illegible]0 mn	3,22 %
	40 mn	2,08 %	80 mn	2,45 %	137 mn	3,15 %	192 mn	3,20 %
ARO 175	50 mn	2,10 %	52 mn	2,83 %	160 mn	2,90 %	278 mn	2,75 %
	50 mn	2,05 %	60 mn	2,75 %	140 mn	2,90 %	280 mn	2,80 %
Sterling FT	0 mn	1,04 %	20 mn	1,10 %	40 mn	1,20 %	60 mn	1,45 %
	0 mn	1,07 %	23 mn	1,10 %	40 mn	1,20 %	60 mn	1,45 %

TABLEAU IV

NOIRS	1 %		2 %		5 %		10 %	
	ζ cm	v %/h	ζ cm	v %/h	ζ cm	v %/h	ζ cm	v %/h
Cerbolac 1	160 cm	1,75 %	150 cm	1,90 %	0 cm	4,40 %	0 cm	3,90 %
Supercarbovar	150 cm	1,80 %	230 cm	2 %	370 cm	1,95 %	340 cm	1,15 %
Soldivar 6	60 cm	2,05 %	80 cm	2,40 %	120 cm	2,80 %	150 cm	2,50 %
Servison	0 cm	1,05 %	0 cm	1,10 %	10 cm	1,20 %	20 cm	1,25 %
Fulvinol O	40 cm	2,00 %	50 cm	2,45 %	135 cm	3,15 %	140 cm	3,20 %
ABC 175	50 cm	2,05 %	60 cm	2,50 %	150 cm	2,90 %	200 cm	2,60 %
Stanlivar FT	0 cm	1,05 %	20 cm	1,10 %	40 cm	1,20 %	60 cm	1,45 %

CHAPITRE III

ETUDE DU POUVOIR INHIBITEUR DES NOIRS DE CARBONE

I - Généralités.

Des travaux antérieurs, notamment ceux de KRAUS (42) et ceux effectués par DONNET et ses collaborateurs (23) (24) (41) ont montré que la période d'inhibition semble due à la présence de groupes quinoniques ou aroxyliques à la surface du noir.

Par réduction du noir, KRAUS (42) puis DONNET (41) ont pu supprimer la période d'inhibition ; mais une réexposition à l'air de ce noir réduit régénère rapidement le pouvoir inhibiteur.

Parmi les fonctions chimiques superficielles du noir, seules les quinones polycycliques sont susceptibles d'être réduites en hydroquinones au cours de la période d'inhibition et on sait que les phénols polycycliques sont généralement très sensibles à l'oxydation.
C'est pourquoi HENRICH (41) méthyla au diazométhane le Philblack O réduit, et il constata que le noir réduit et méthylé ne présentait plus de pouvoir inhibiteur, même après réexposition à l'air.

II - Influence des fonctions oxygénées et de la concentration en noir.

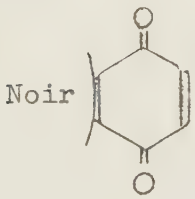
Dans une étude portant sur les fonctions chimiques superficielles du noir, STUDEBAKER (49) a montré qu'en moyenne 18 % de l'oxygène total étaient présents en surface sous forme de quinones. En première approximation la période d'inhibition devrait donc dépendre du taux d'oxygène des noirs. Effectivement le Sphéron 6 (3,22 % d'oxygène) donne des périodes d'inhibition importantes par rapport à celles du Sterling FT (0,51 % d'oxygène), le Graphon (0 % d'oxygène) n'inhibant pas la polymérisation.

Parallèlement une augmentation de la concentration en noir provoque une augmentation de la durée de la période d'inhibition, comme le montrent les résultats du tableau IV ; pour le Carbolac 1 on observe par contre une diminution de la période d'inhibition.

III - Etude des différents paramètres.

1)-Schéma réactionnel.

Le noir de carbone contient des groupes quinoniques et des groupes aroxyliques que l'on peut schématiser ainsi :



quinone

aroxyle

Nous pouvons supposer que ces deux formes réagissent en présence des radicaux formés au cours de la polymérisation thermique selon le schéma réactionnel suivant :

(1) $2\,M \xrightarrow{ki} R_1^*$

(2) Noir(O*) + RH $\xrightarrow{ktr}$ Noir(OH) + R_2^*

(3_a) Noir(=O) + R_1^* $\xrightarrow{k_1}$ Noir(OH, O*) + produits inactifs

(3_b) Noir(=O) + R_2^* $\xrightarrow{k_1}$ Noir(OH, O*) + produits inactifs

(4) Noir(OH, O*) + RH $\xrightarrow{ktr}$ Noir(OH, OH) + R_2^*

La seule apparition des radicaux thermiques R_1^* créés par la réaction (1) n'explique pas la durée peu importante de la période d'inhibition ; il faut donc admettre la création de radicaux supplémentaires R_2^* par une réaction de transfert (2) à partir des aroxyles initiaux. Cet arrachement d'un hydrogène tertiaire a été prouvé par DEVINEY (26) grâce à l'emploi d'hydrocarbures marqués.
Par analogie RH peut être un oligomère à hydrogènes tertiaires, ou bien le monomère.

Les réactions (3), qui sont rapides, sont directement responsables de l'inhibition comme l'a montré COHEN (60) (61) dans l'étude du système styrène-paraquinone. Il y a donc formation d'aroxyles qui ne subissent pas la dismutation dans le cas de cycles fixés à la surface du noir, mais qui peuvent réagir dans la réaction (4) suivant le même processus que les aroxyles initiaux.

La période d'inhibition correspond donc à la transformation des quinones en hydroquinones. Cette réaction a été prouvée expérimentalement par GELDREICH (25) qui a dosé l'augmentation de la teneur en groupements hydroxyles au cours de la période d'inhibition, augmentation correspondant de façon satisfaisante à celle que l'on peut attendre de la réduction des groupements quinoniques.

Une autre preuve, indirecte, provient du fait déjà mentionné : un noir réduit n'inhibe pas la polymérisation (41) (42).

Pendant la période d'inhibition il n'y a pas de combinaison entre les aroxyles et les radicaux, les quinones étant plus réactives. Expérimentalement nous avons montré que

le noir séparé du milieu réactionnel immédiatement à la fin de la période d'inhibition n'était pas porteur de chaînes macromoléculaires, et qu'il ne se dispersait pas dans les solvants du polystyrène.

Nous proposons pour rendre compte de la période d'inhibition τ, la relation suivante dans laquelle $[Q_o]$ représente la concentration en groupes quinoniques superficiels :

$$\tau = \frac{[Q_o]}{\text{vitesse de formation des radicaux}}$$

$$\tau = \frac{[Q_o]}{\frac{d[R_1^*]}{dt} + \frac{d[R_2^*]}{dt}}$$

D'après la réaction (1) la vitesse de formation des radicaux thermiques s'écrit :

$$\frac{d[R_1^*]}{dt} = ki\,[M]^2$$

Celle des radicaux créés par transfert suivant les réactions (2) et (4) s'écrira :

$$\frac{d[R_2^*]}{dt} = ktr\,[O_1]\cdot[RH] + ktr\,[O_2]\cdot[RH]$$

$[M]$ = concentration en monomère
$[O_1]$ = concentration en aroxyles initiaux
$[O_2]$ = concentration en aroxyles créés à partir de quinones
$[RH]$ = concentration en oligomères à hydrogènes tertiaires.

On peut admettre que $[RH]$ est proportionnelle à $[M]$. $[RH]$ est donc une constante pour une température et une concentration en monomère données.

Nous posons donc $ktr\,[RH] = k'tr$.

$$= \frac{[Q_o]}{ki\,[M]^2 + k'tr\,[O_1] + k'tr\,[O_2]}$$

D'après les réactions (2) et (3 b) nous voyons que la concentration en aroxyles initiaux reste constante. Chaque fois qu'un aroxyle disparaît suivant la réaction (2) il en apparaît un autre suivant la réaction (3 b).

L'excès d'aroxyles proviendrait donc uniquement des radicaux thermiques selon la réaction (3 a).

Par conséquent nous pouvons admettre : $[O_1] = C^{ste}$

$$+ \frac{d[O_2]}{dt} = ki[M]^2$$

La vitesse de disparition de l'excès d'aroxyles s'écrit :

$$- \frac{d[O_2]}{dt} = ktr[O_2][RH] = k'tr[O_2]$$

A l'état stationnaire on a :

$$k'tr\,[O_2] = ki[M]^2$$

$$[O_2] = \frac{ki}{k'tr}\,[M]^2$$

Pour un noir donné les concentrations en quinones et en aroxyles sont proportionnelles à la concentration en noir $[N]$.

$$[Q_o] = f_1[N]$$

$$[O_1] = f_2[N]$$

f_1 et f_2 étant deux facteurs de proportionnalité.

En tenant compte de toutes ces données la période d'inhibition s'écrira :

$$\tau = \frac{f_1[N]}{ki[M]^2 + k'tr\ f_2[N] + ki[M]^2}$$

Soit :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\ ki[M]^2}{f_1[N]} + k'tr\ \frac{f_2}{f_1}$$

Comme nous avons vu auparavant que k'tr était une constante dépendant de $[M]$ nous pouvons écrire :

$$k'tr = k_2[M]$$

La période d'inhibition sera donnée par la relation (I)

(I)
$$\boxed{\frac{1}{\tau} = \frac{2\ ki[M]^2}{f_1[N]} + \frac{k_2 f_2}{f_1}[M]}$$

2) - Influence de la concentration en noir.

Pour une température et une concentration en monomère données :

$$\frac{2\,ki\,[M]^2}{f_1} = K_1 \quad \text{et} \quad \frac{k_2 f_2\,[M]}{f_1} = K_2$$

K_1 et K_2 étant deux constantes.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{K_1}{[N]} + K_2$$

Sur les figures 9 et 10 nous pouvons vérifier que $\frac{1}{\tau}$ est bien une fonction linéaire de $\frac{1}{[N]}$ pour cinq noirs puisqu'il n'est pas possible de faire figurer plus de deux points pour le Graphon et le Carbolac 1. Nous avons néanmoins tracé en pointillé les droites représentatives pour ces deux noirs.

D'après l'équation (I) la pente K_1 des droites doit croître quand la teneur en quinone baisse ; nous constatons que ceci se vérifie assez bien en comparant K_1 au taux de quinone par gramme du tableau II.

3) - Influence du taux de quinone.

D'après la relation précédente nous pouvons écrire après avoir introduit le taux de quinone :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{K'_1}{[Q_g]} + K'_2$$

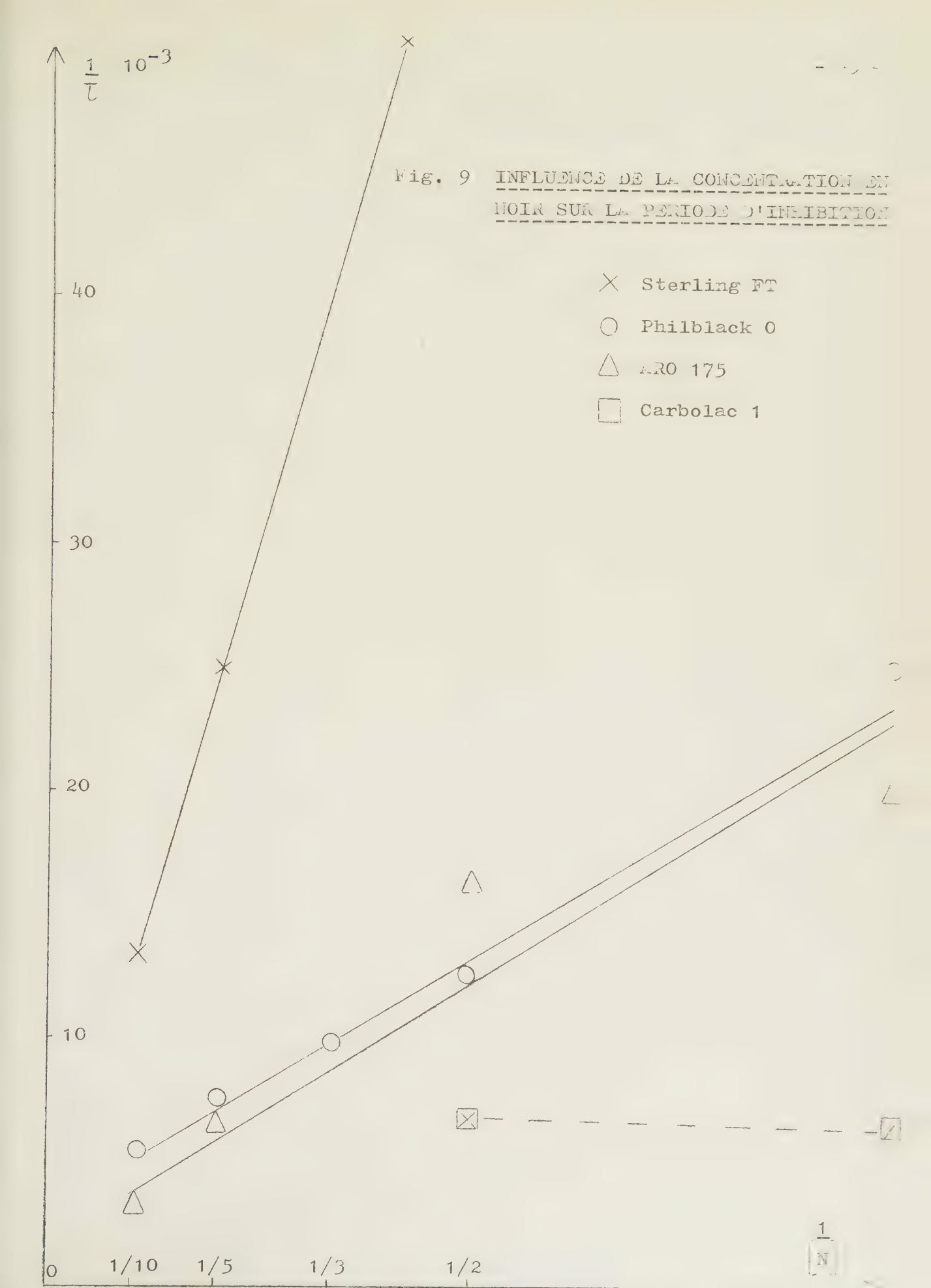
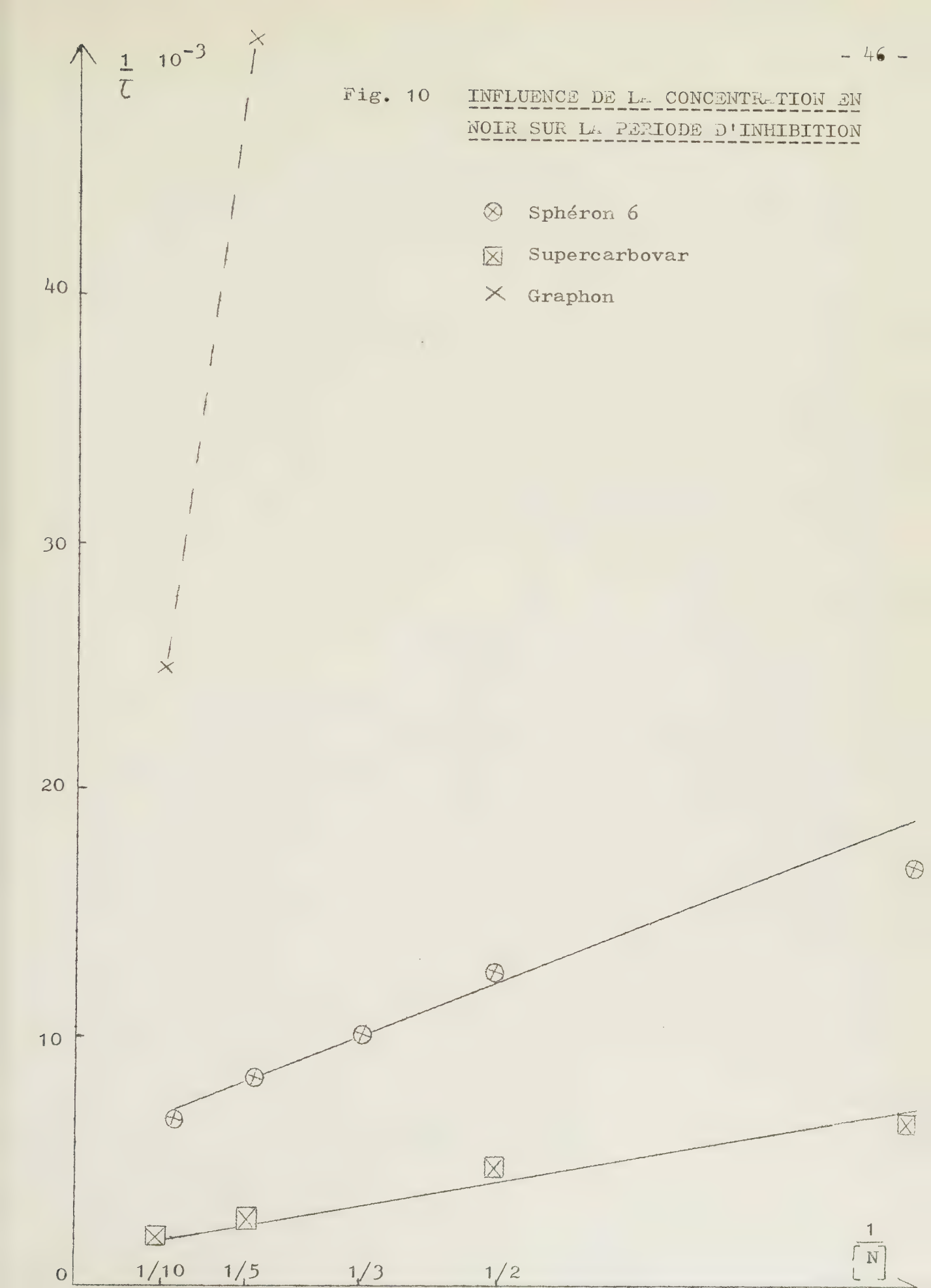


Fig. 9 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN NOIR SUR LA PERIODE D'INHIBITION

Fig. 10 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN NOIR SUR LA PERIODE D'INHIBITION



Les résultats expérimentaux portés sur la figure 11 vérifient assez bien cette relation pour la série d'essais à 1 %, 5 % et 10 % de noir, la série à 2 % donnant une concordance moins bonne.

4) - Influence de la concentration en monomère

La concentration en noir de carbone étant constante nous avons fait varier la concentration en monomère de 20 % à 100 % par rapport à la solution styrène - toluène.

Les résultats obtenus à 95°C en présence de 1,355 g. de Sphéron 6 sont notés dans le tableau V.

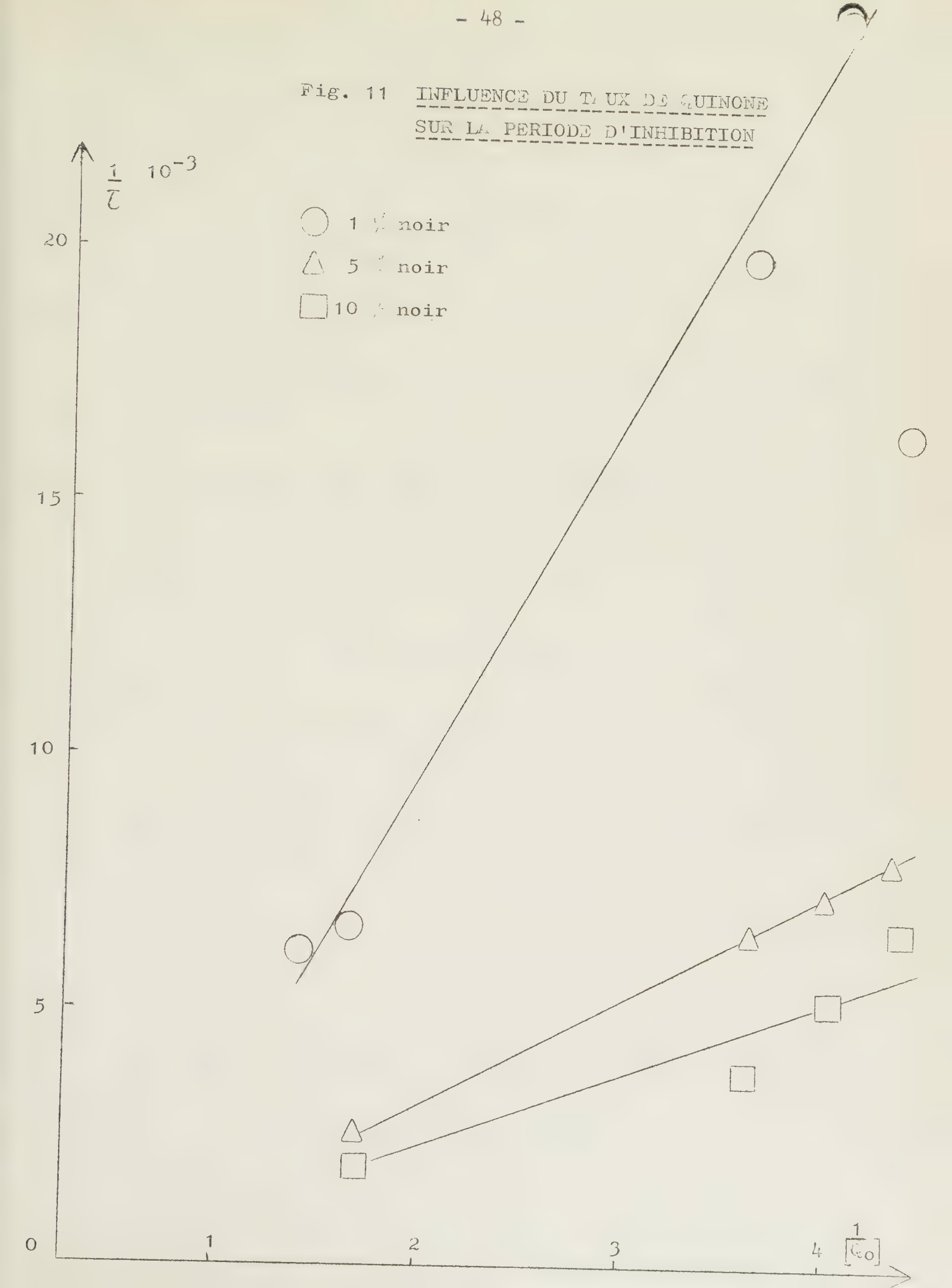
TABLEAU V

% monomère	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %
$[M]$ moles/l.	1,59	3,19	4,77	6,36	7,93
τ mn.	2040	410	120	90	60

La concentration en noir étant constante les concentrations en quinones et en aroxyles sont constantes ; l'équation (I) s'écrit alors :

$$\frac{1}{\tau} = K_3 [M]^2 + K_4 [M]$$

Fig. 11 INFLUENCE DU TAUX DE QUINONE SUR LA PERIODE D'INHIBITION



et devient l'équation (II) :

$$(II) \qquad \boxed{\frac{1}{\tau[M]} = K_3 [M] + K_4}$$

L'équation (II) est également vérifiée par l'expérience (figure 12).

5) - Influence de la température de la polymérisation.

Les concentrations en monomère et en noir étant constantes τ sera donnée par la relation :

$$\tau = \frac{[Q_o]}{ki.c + ktr.d}$$

Q_o, c et d sont des constantes.

D'après l'équation d'Arrhénius ki et ktr sont fonction de la température et s'écrivent :

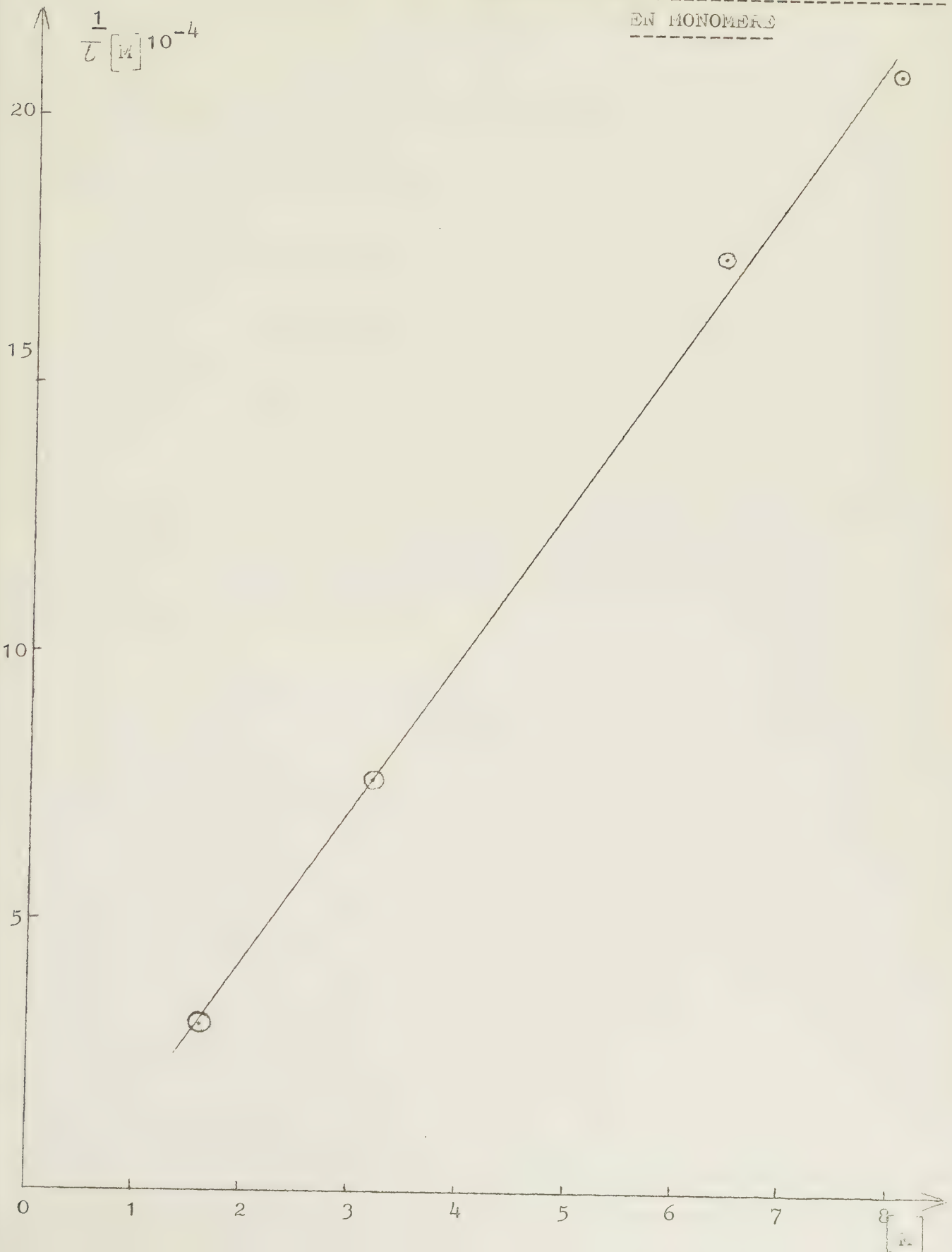
$$ki = A.e^{-Ei/RT}$$

$$ktr = A'.e^{-Etr/RT}$$

Ei et Etr sont respectivement les énergies d'activation des réactions d'initiation et de transfert de la polymérisation.

$$\tau = \frac{[Q_o]}{c.A.e^{-Ei/RT} + d.A'.e^{-Etr/RT}}$$

Fig. 12 VARIATION DE $\frac{1}{\tau}$ AVEC LA CONCENTRATION EN MONOMERE



Tous calculs faits on obtient la relation :

$$\tau = C^{ste} . e^{\frac{W}{T}}$$

soit l'équation (III) :

$$(III) \qquad \log \tau = \frac{W}{T} + C^{ste}$$

Les valeurs de τ en fonction des différentes températures étudiées sont données par le tableau VI, les concentrations en monomère et en Sphéron 6 étant respectivement fixées à 4,77 moles/l et à 5 % par rapport au poids de monomère introduit.

TABLEAU VI

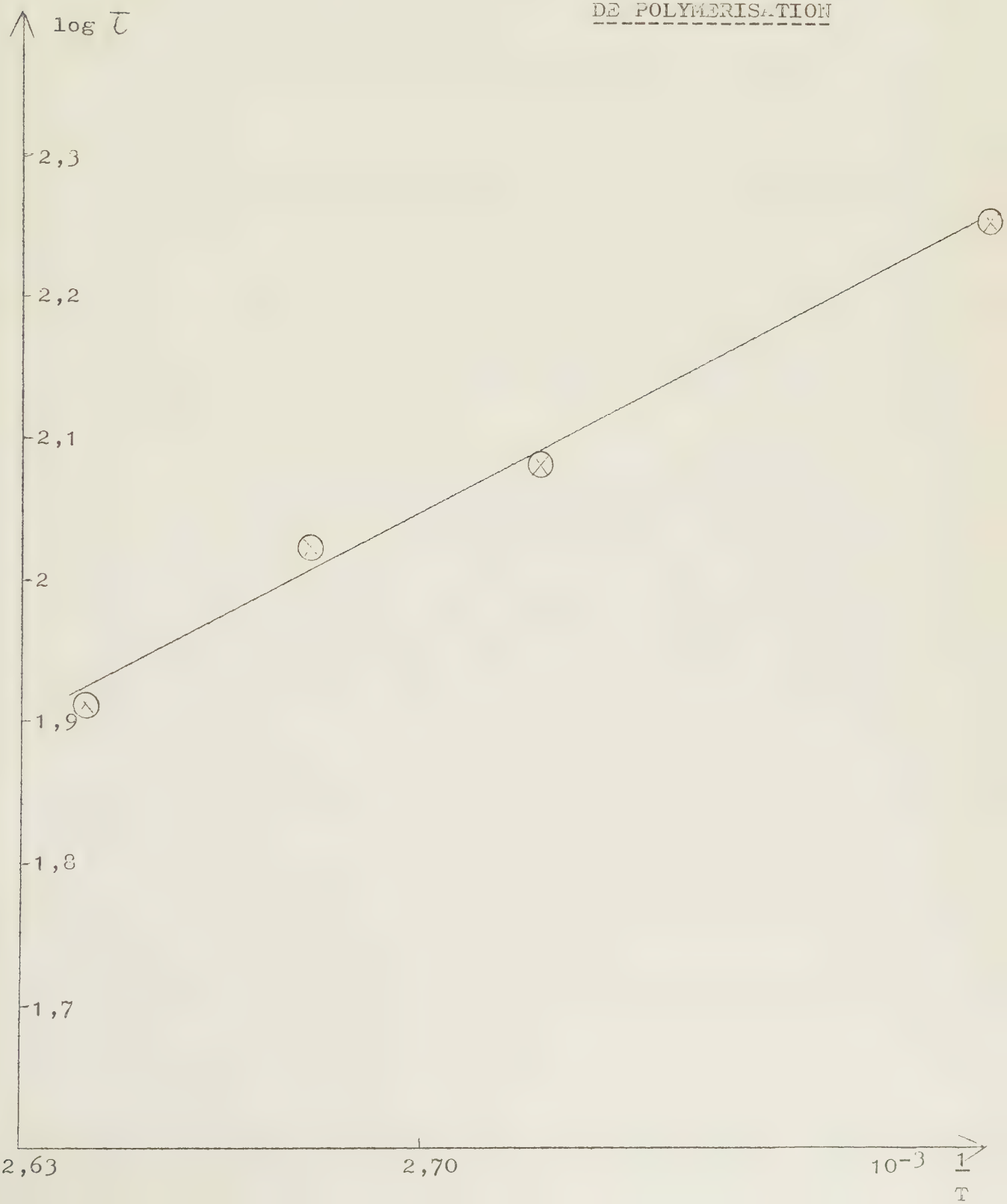
T°K	$\frac{1}{T} 10^{-3}$	τ mn
358°	2,80	180
368°	2,72	120
373°	2,68	108
378°	2,64	80

La figure (13) vérifie bien que log τ est une fonction linéaire de $\frac{1}{T}$.

Conclusion

Les résultats expérimentaux obtenus pour l'étude des quatre paramètres considérés nous permettent de conclure que le schéma réactionnel proposé est une image assez fidèle du mécanisme de l'inhibition.

Fig. 13 VARIATION DE τ AVEC LA TEMPERATURE DE POLYMERISATION



CHAPITRE IV

ETUDE DU POUVOIR CATALYTIQUE DES NOIRS DE CARBONE

I - Influence des fonctions oxygénées et de la concentration en noir.

Après que M. C. R. SYMONS (39) eut signalé l'influence catalytique du noir sur une polymérisation radicalaire thermique, de nombreux chercheurs tentèrent d'expliquer ce phénomène.

DONNET et ses collaborateurs (23) (24) (25) (41), ont proposé de lier le phénomène d'accélération aux fonctions chimiques superficielles. En effet par réduction suivie de méthylation du Philblack O ils supprimaient non seulement la période d'inhibition, mais également l'accélération de la polymérisation. Une réduction seule laisse le pouvoir catalytique du noir inchangé, comme l'a montré KRAUS (42).

En première approximation il était donc intéressant d'étudier l'influence du taux d'oxygène sur la vitesse de polymérisation. Ainsi le Graphon qui ne possède pas de fonctions chimiques superficielles donne une accélération de la polymérisation beaucoup plus faible qu'un noir plus riche en oxygène tel le Sphéron 6 (tableau IV).
Notons que ces deux noirs ont pratiquement la même surface spécifique (tableau II).

Il semble en effet que la surface spécifique joue également un rôle dans le phénomène d'accélération. Ainsi le Sterling FT (13 $m^2/g.$) donne des vitesses de polymérisation de l'ordre de celles du Graphon. Le Sphéron 6 et le Supercarbovar qui ont des teneurs en oxygène très voisines mettent en évidence ce phénomène de surface.

Nous avons vérifié l'importance des quinones en procédant, comme l'avait fait HENRICH, à leur réduction et à leur méthylation.

Nous avons opéré la réduction du Sphéron 6 en milieu éthanol en présence d'amalgame de sodium sous courant d'azote. La méthylation du noir réduit a été faite par le sulfate diméthylique purifié et dégazé. Après purification, nous avons introduit ce noir dans une polymérisation.

Nous avons observé :

- l'absence de toute période d'inhibition
- et une vitesse de 0,95 % de monomère converti par heure pour un essai à 1 % de noir.

La vitesse en absence de noir est de 0,74 %/h et celle en présence de 1 % de Sphéron 6 non traité est de 2,05 %/h.

Considérant la difficulté d'accessibilité du noir de carbone par l'amalgame et le fait que la méthylation par le sulfate diméthylique n'est pas exhaustive on peut estimer que ce résultat confirme bien les résultats obtenus par HENRICH avec le Philblack O.

Puisque l'accélération semble être due à l'action conjuguée du taux de quinone et de la surface, il faut s'attendre à ce qu'une augmentation de la concentration en noir provoque des vitesses de polymérisation croissantes, ce qui est vérifié par l'expérience (tableau IV). Les anomalies observées pour certains essais à 10 % sont vraisemblablement imputables aux difficultés de dégazage et de dispersion de la charge ainsi qu'à un manque d'accessibilité de la solution du monomère : phénomènes qui deviennent de plus en plus importants lorsque la concentration en noir s'élève.

II - Influence de la durée de la période d'inhibition.

La durée de la période d'inhibition étant fonction du taux de quinone, la vitesse de polymérisation devrait être fonction de la durée de l'inhibition.

Dans le tableau VII nous avons noté les augmentations de vitesse Δ v pour les polymérisations en présence des différents pourcentages de noir.

TABLEAU VII

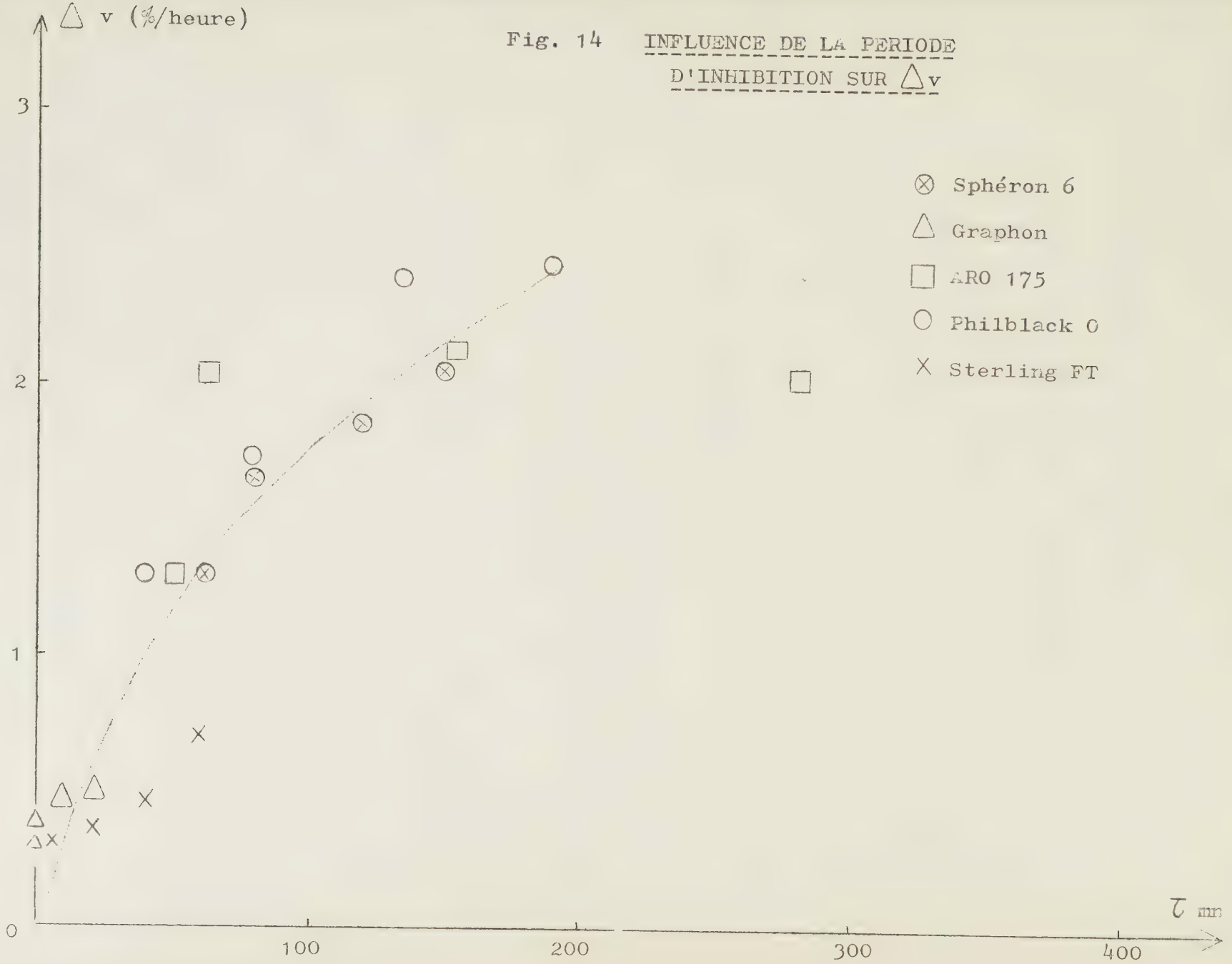
	Δv en %			
NOIRS	1 %	2 %	5 %	10 %
Carbolac 1	1,01	1,16	1,66	3,16
Supercarbovar	1,06	1,26	1,21	0,41
Sphéron 6	1,31	1,66	1,86	2,06
Graphon	0,31	0,36	0,46	0,51
ARO 175	1,31	2,06	2,16	2,06
Philblack O	1,34	1,71	2,41	2,46
Sterling FT	0,31	0,36	0,46	0,71

La figure 14 vérifie de façon purement qualitative que Δv est une fonction croissante de τ pour tous les noirs, sauf pour le Carbolac 1 et le Supercarbovar.

Les points ne se disposent évidemment pas régulièrement sur la courbe qui ne peut être considérée que comme décrivant l'allure générale du phénomène.

Nous n'avons pas représenté les points relatifs au Carbolac 1 et au Supercarbovar, puisque nous avions déjà constaté pour ces deux noirs des anomalies, dans l'inhibition pour le premier et dans l'accélération pour le second.

Fig. 14 INFLUENCE DE LA PERIODE D'INHIBITION SUR Δv



III - Interprétation des résultats.

L'étude du mécanisme d'accélération a été faite en considérant quatre paramètres :

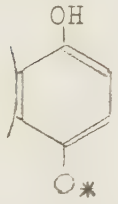
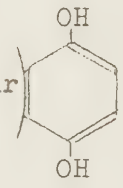
- la concentration en noir
- le taux de quinone par m^2 qui nous permet d'éliminer l'effet de surface
- la concentration en monomère
- la température de la polymérisation.

1) - Schéma réactionnel

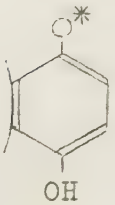
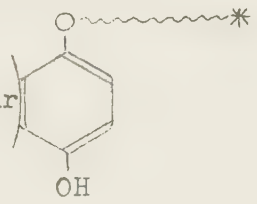
Pendant la période d'inhibition, les radicaux, créés soit thermiquement soit par transfert, réagissent avec les quinones de manière préférentielle. Nous n'observons donc ni polymérisation, ni greffage de chaînes sur le noir.

En fin d'inhibition il reste des aroxyles pouvant :

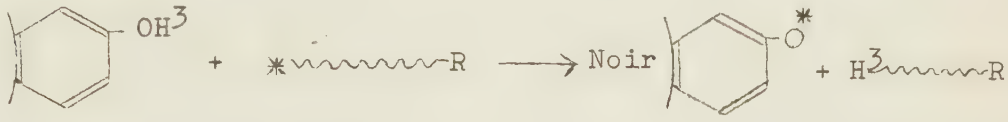
- soit transférer suivant la réaction (4) déjà citée lors de l'étude du pouvoir inhibiteur :

(4) Noir  + RH $\xrightarrow{ktr}$ Noir  + R_2^*

- soit se combiner pendant la période d'induction avec les chaînes en croissance par une réaction de terminaison du type :

Noir  + $\xrightarrow{k''_t}$ Noir 

En plus les hydroquinones formées peuvent réagir avec une chaîne en croissance pour redonner des aroxyles comme l'a montré DEVINEY (26) :

(5) 

Utilisant du noir réduit marqué au tritium, DEVINEY observe en effet une nette activité radiochimique de l'homopolymère séparé du noir. Cette réaction expliquerait bien la baisse du degré de polymérisation que nous constatons en présence de plusieurs noirs.

Nous allons tout d'abord examiner laquelle de ces deux réactions est la plus importante.

a) Réaction de transfert prépondérante.

Dans le cas où la réaction de transfert est prépondérante on voit, selon la réaction (4), qu'il y a formation de radicaux supplémentaires, ce qui expliquerait l'augmentation de la vitesse de polymérisation.
La vitesse d'apparition globale des radicaux sera, dans cette hypothèse, égale à la vitesse d'apparition des radicaux thermiques augmentée de la vitesse d'apparition des radicaux créés par transfert avec le monomère.

$$\frac{d[R^*]}{dt} = ki[M]^2 + ktr[M][N]$$

En absence de greffage la vitesse de disparition des radicaux s'écrit :

$$- \frac{d\left[R^*\right]}{dt} = kt \left[R^*\right]^2$$

kt étant la constante de terminaison des chaînes en solution.

A l'état stationnaire on a :

$$\left[R^*\right] = \frac{1}{kt^{1/2}} \left(ki \left[M\right]^2 + ktr \left[M\right]\left[N\right]\right)^{1/2}$$

Soit $vp = kp \left[M\right]\left[R^*\right]$

En introduisant cette valeur dans l'expression de la vitesse de polymérisation en présence de noir on obtient, après la mise en facteur de $ki \left[M\right]^2$:

$$vp = kp\left(\frac{ki}{kt}\right)^{1/2} \left[M\right]^2 \left(1 + \frac{ktr}{ki} \frac{[N]}{[M]}\right)^{1/2}$$

Si vp_o est la vitesse de polymérisation en absence de noir, on obtient une relation du type :

$$\frac{vp^2}{vp_o^2} = 1 + \frac{ktr}{ki} \frac{[N]}{[M]}$$

Cette relation n'étant pas vérifiée par l'expérience nous pouvons admettre qu'à ce stade les radicaux formés sont essentiellement d'origine thermique.

Nous pouvons donc conclure à la prédominance de la réaction de greffage d'autant plus que l'énergie d'activation pour une terminaison est inférieure à l'énergie d'activation d'une réaction de transfert.

b) Prépondérance des réactions d'adsorption et de greffage.

L'augmentation de vitesse n'étant donc pas due à la création des radicaux R^*_2, nous allons étudier la cinétique de la polymérisation thermique du styrène en présence de noir après avoir rappelé et vérifié les principaux résultats en absence de noir.

2) - Cinétique de la polymérisation thermique du styrène.

a) En absence de noir de carbone.

Vitesse d'apparition des radicaux de taille R^*_o :

$$\frac{d\left[R^*_o\right]}{dt} = \rho_i \left[M\right]^2$$

Vitesse de disparition :

$$-\frac{d\left[R^*_o\right]}{dt} = kt\left[R^*_o\right]^2$$

A l'état stationnaire on a :

$$\left[R^*_o\right] = \left(\frac{\rho_i}{kt}\right)^{1/2} \left[M\right]$$

La vitesse de polymérisation est en définitive de la forme :

$$vp_o = kp \left[M\right]\left[R_o^*\right]$$

ou encore :

$$(IV) \qquad \boxed{vp_o = kp \left(\frac{ki}{kt}\right)^{1/2} \left[M\right]^2}$$

A une température donnée, vp_o sera donc une fonction linéaire de $\left[M\right]^2$ ce que nous avons vérifié sur la figure 18.

Si maintenant nous faisons varier la température, toutes choses restant égales par ailleurs, nous pouvons admettre avec RUBENS et BOYER (62) que la vitesse horaire de polymérisation est donnée par l'expression :

$$vp_o = 3{,}55 10^{11} \exp\left(-19{,}200/RT\right)$$

$$\text{soit } \text{Log } vp_o = -\frac{19{,}200}{RT} + C^{ste}$$

Nos résultats expérimentaux vérifient bien la relation :

$$\log vp_o = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{(figure 19)}$$

L'énergie d'activation calculée d'après les résultats expérimentaux a pour valeur :

$$\boxed{Ea = -21{,}8 \text{ kcal/mole}}$$

Cette valeur est en bon accord avec celle indiquée par RUBENS et BOYER ainsi qu'avec celle (- 23,2 kcal/mole) déterminée par BAMFORD et DEWAR (63).

b) En présence de noir de carbone - Influence de la concentration en noir.

Le phénomène d'accélération peut être interprété en admettant une constante de vitesse de terminaison (k't) des chaînes en croissance greffées ou adsorbées à la surface du noir de carbone inférieure à celle des macromolécules en solution (kt).

Comme nous avons montré auparavant que pendant la période d'induction les radicaux formés sont essentiellement thermiques, la vitesse d'apparition des radicaux en solution peut s'écrire :

$$\frac{d\left[R_o^*\right]}{dt} = ki\left[M\right]^2$$

Si $\left[R_3^*\right]$ est la concentration des chaînes en croissances dans la solution et $\left[R_4^*\right]$ celle des chaînes en croissance adsorbées ou greffées sur le noir, la vitesse de disparition des radicaux sera donc :

en solution $$-\frac{d\left[R_3^*\right]}{dt} = kt\left[R_3^*\right]^2$$

sur le noir $$-\frac{d\left[R_4^*\right]}{dt} = k't\left[R_3^*\right]\left[R_4^*\right]$$

On admet qu'une terminaison $R_4^* + R_4^*$ est pratiquement impossible et que le monomère n'est pas adsorbé sur le noir avant de réagir.
A l'état stationnaire on a :

$$kt \left[R_3^*\right]^2 + k't \left[R_3^*\right]\left[R_4^*\right] = ki \left[M\right]^2$$

soit

$$(V) \quad \boxed{\left[R_3^*\right]^2 + \frac{k't}{kt} \left[R_3^*\right]\left[R_4^*\right] = \frac{ki}{kt} \left[M\right]^2 = \left[R_o^*\right]^2}$$

En considérant l'adsorption des chaînes R_4^* selon LANGMUIR-HINSHELWOOD (64) on peut admettre en première approximation :

$$+ \frac{d\left[R_4^*\right]}{dt} = k\left[R_3^*\right]\left[N\right]$$

Cette équation correspond à l'adsorption de la chaîne sur le noir alors que l'équation suivante correspond à la désorption :

$$- \frac{d\left[R_4^*\right]}{dt} = k'\left[R_4^*\right]$$

Cette adsorption est liée à la présence de groupes hydroxyles et ne serait par conséquent plus possible

sur un noir réduit et méthylé.

Remarque : Il semble que ce phénomène d'adsorption est important pour l'explication du phénomène d'accélération. Ainsi pour le Carbolac nous ne constatons pas de greffage et la vitesse de polymérisation nettement supérieure à celle observée en absence de noir serait due à l'adsorption.
Par ailleurs le faible taux de greffage serait insuffisant pour expliquer l'accélération de la réaction de polymérisation en présence des autres noirs de carbone.

A l'état stationnaire nous avons par conséquent :

$$(VI) \qquad \boxed{k\,[N]\,[R_3^*] = k'\,[R_4^*]}$$

En posant $a = \frac{k'}{k}$, "a" représentant un coefficient d'adsorption, et en combinant les équations (V) et (VI) nous obtenons :

$$[R_4^*] = [R_o^*]\left(\frac{a^2}{[N]^2} + \frac{k't}{kt}\,\frac{a}{[N]}\right)^{-1/2}$$

$$[R_3^*] = a\frac{[R_o^*]}{[N]}\left(\frac{a^2}{[N]^2} + \frac{k't}{kt}\,\frac{a}{[N]}\right)^{-1/2}$$

La vitesse de polymérisation en présence de noir de carbone s'écrit :

$$vp = kp \left[M\right] \left(\left[R_3^*\right] + \left[R_4^*\right] \right)$$

Tous calculs faits, la relation donnant vp est :

$$vp = \frac{kp \left[M\right] \left[R_o^*\right] \left(1 + \frac{a}{\left[N\right]}\right)}{\left(\frac{a^2}{\left[N\right]^2} + \frac{k't}{kt} \frac{a}{\left[N\right]}\right)^{1/2}}$$

Soit en introduisant vp_o et $b = \frac{k't}{kt}$ l'expression :

(VII)
$$\boxed{\frac{vp}{vp_o} = \frac{1 + \frac{a}{\left[N\right]}}{\left(\frac{a^2}{\left[N\right]^2} + b \frac{a}{\left[N\right]}\right)^{1/2}}}$$

Cette expression ne pouvant pas être représentée graphiquement, nous avons été amenés à faire différentes hypothèses en vue de sa simplification.

Première hypothèse

Si nous admettons que b est très petit on peut négliger $\frac{ba}{\left[N\right]}$ devant $\frac{a^2}{\left[N\right]^2}$.

L'équation (VII) devient alors :

$$\frac{vp}{vp_o} = \frac{1 + \frac{a}{[N]}}{\frac{a}{[N]}} = \frac{\frac{a}{[N]}\left(1 + \frac{[N]}{a}\right)}{\frac{a}{[N]}}$$

soit :

$$\frac{vp}{vp_o} = 1 + \frac{[N]}{a}$$

Cette relation n'étant pas vérifiée par l'expérience, nous admettrons que, quoique $b < 1$, le terme $b\frac{a}{[N]}$ n'est pas négligeable.

Deuxième hypothèse

Si a est très petit, on néglige $\frac{a^2}{[N]^2}$ devant $b\frac{a}{[N]}$.

Cette hypothèse se justifie si nous considérons que la désorption est faible puisque les chaînes R_4^* sont soit adsorbées solidement, soit greffées sur le noir.

L'équation (VII) se simplifie alors et devient :

$$\frac{vp}{vp_o} = \frac{1 + \frac{a}{[N]}}{\left(\frac{ba}{[N]}\right)^{1/2}}$$

soit l'équation (VIII) :

$$(VIII) \qquad \frac{vp}{vp_o}\left[N\right]^{1/2} = \frac{[N]}{(ab)^{1/2}} + \left(\frac{a}{b}\right)^{1/2}$$

Cette expression est vérifiée de façon satisfaisante ainsi que le montrent les figures 15 et 16. Seuls les noirs ARO 175 et Supercarbovar donnent des résultats en moins bon accord avec le calcul.

Nous constatons quelques anomalies pour certaines concentrations élevées pour des raisons déjà citées et également pour certains points à 1 % de noir ; dans ce cas le rapport $\frac{a}{[N]}$ n'est plus assez petit pour justifier l'approximation utilisée.

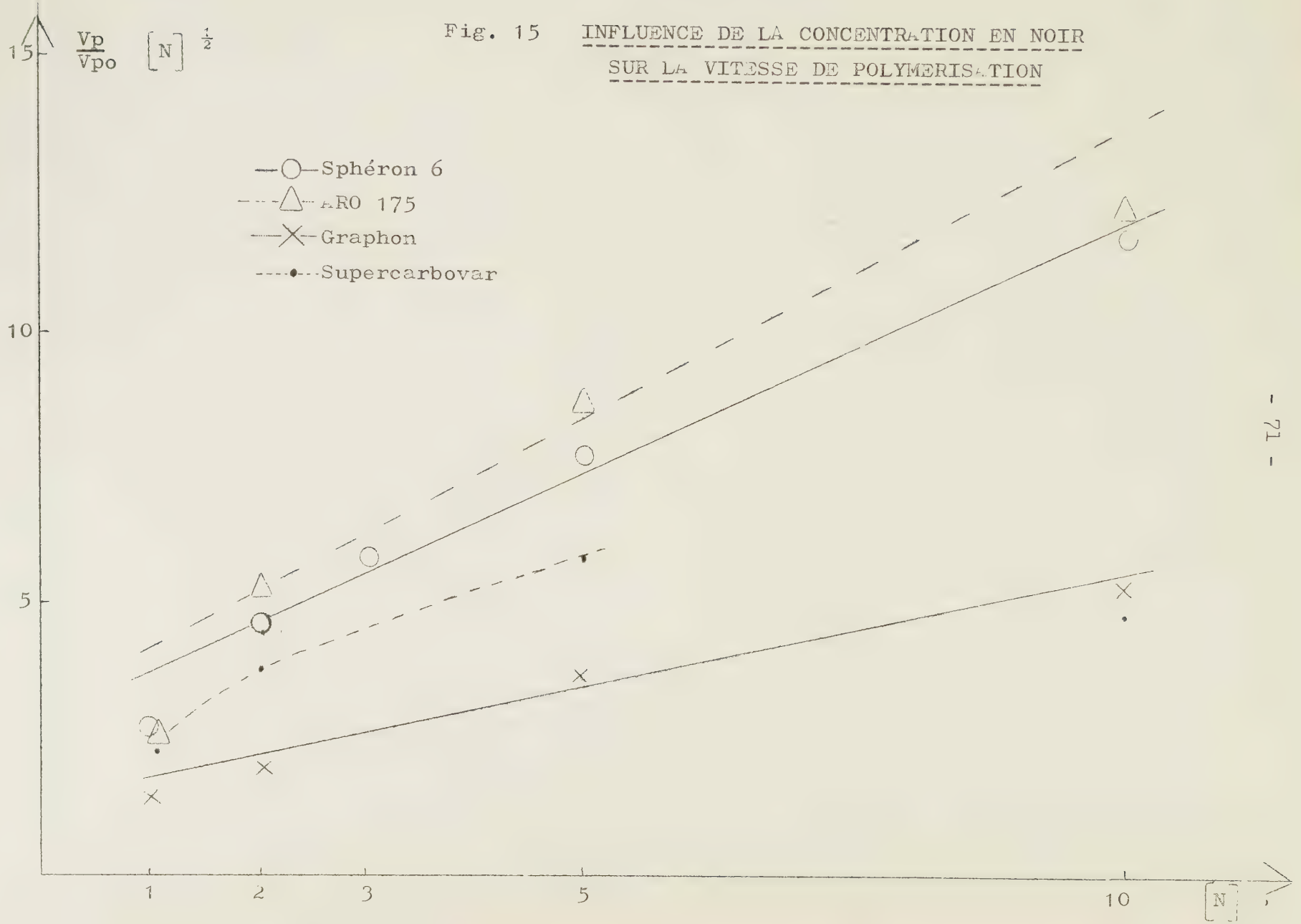
Troisième hypothèse

On pourrait enfin admettre que tous les phénomènes de croissance des chaînes se passent à la surface du noir, c'est à dire que $\left[R_3^*\right]$ serait négligeable.

La vitesse de polymérisation se réduirait dans ce cas à l'expression :

$$vp = vp_4 = kp\left[M\right]\left[R_4^*\right]$$

Fig. 15 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN NOIR SUR LA VITESSE DE POLYMERISATION



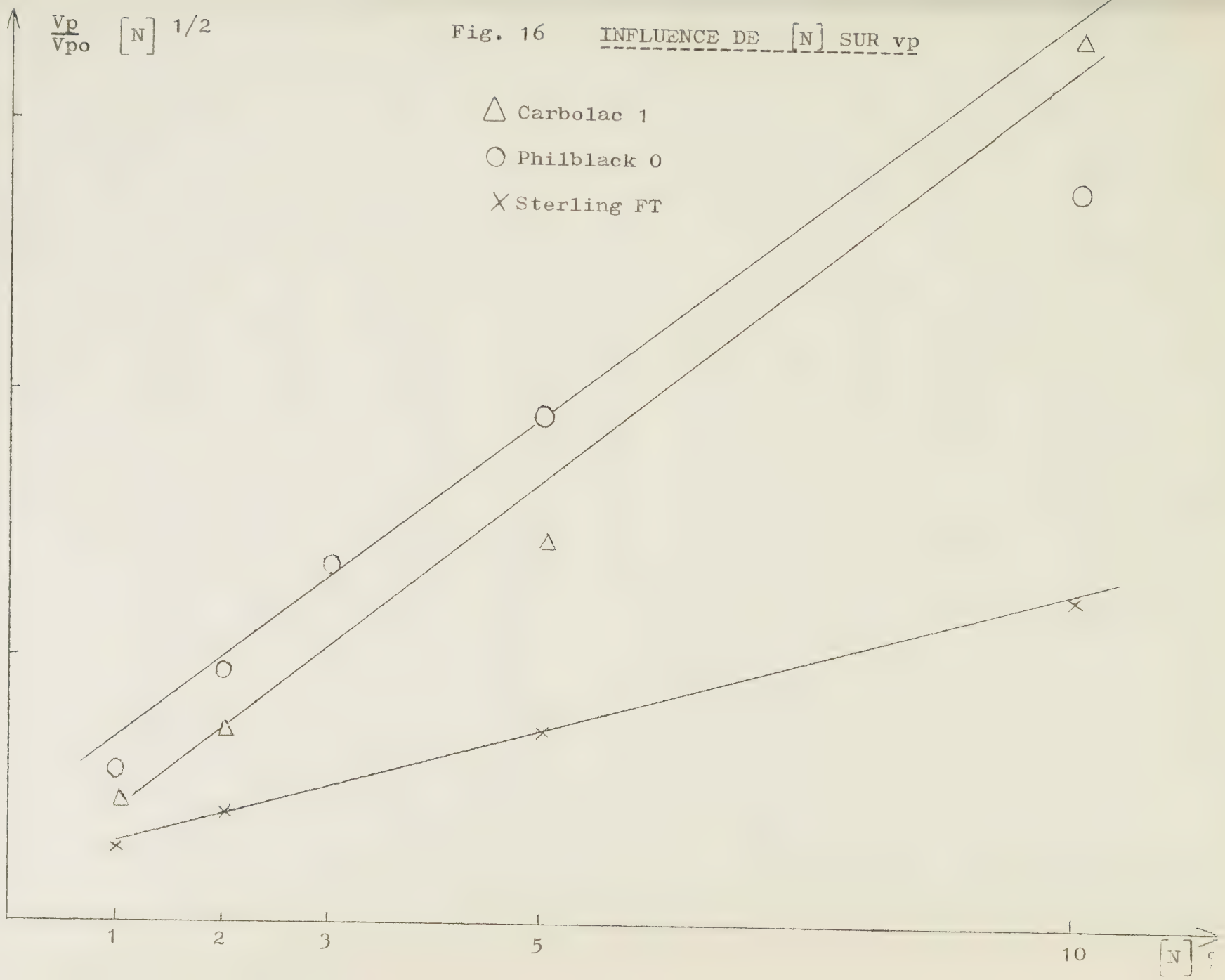


Fig. 16 INFLUENCE DE [N] SUR vp

En introduisant la valeur de $\left[R_4^*\right]$ dans cette relation, nous obtenons l'équation :

$$\left(\frac{vp_o}{vp}\right)^2 [N] = \frac{a^2}{[N]} + ab$$

qui n'est pas vérifiée par l'expérience.

Nous pouvons donc conclure que les deux phénomènes de croissance existent simultanément, c'est à dire qu'à côté de la réaction de greffage et d'adsorption sur le noir il y a formation de polymère en solution.

c) Influence du taux de quinone.

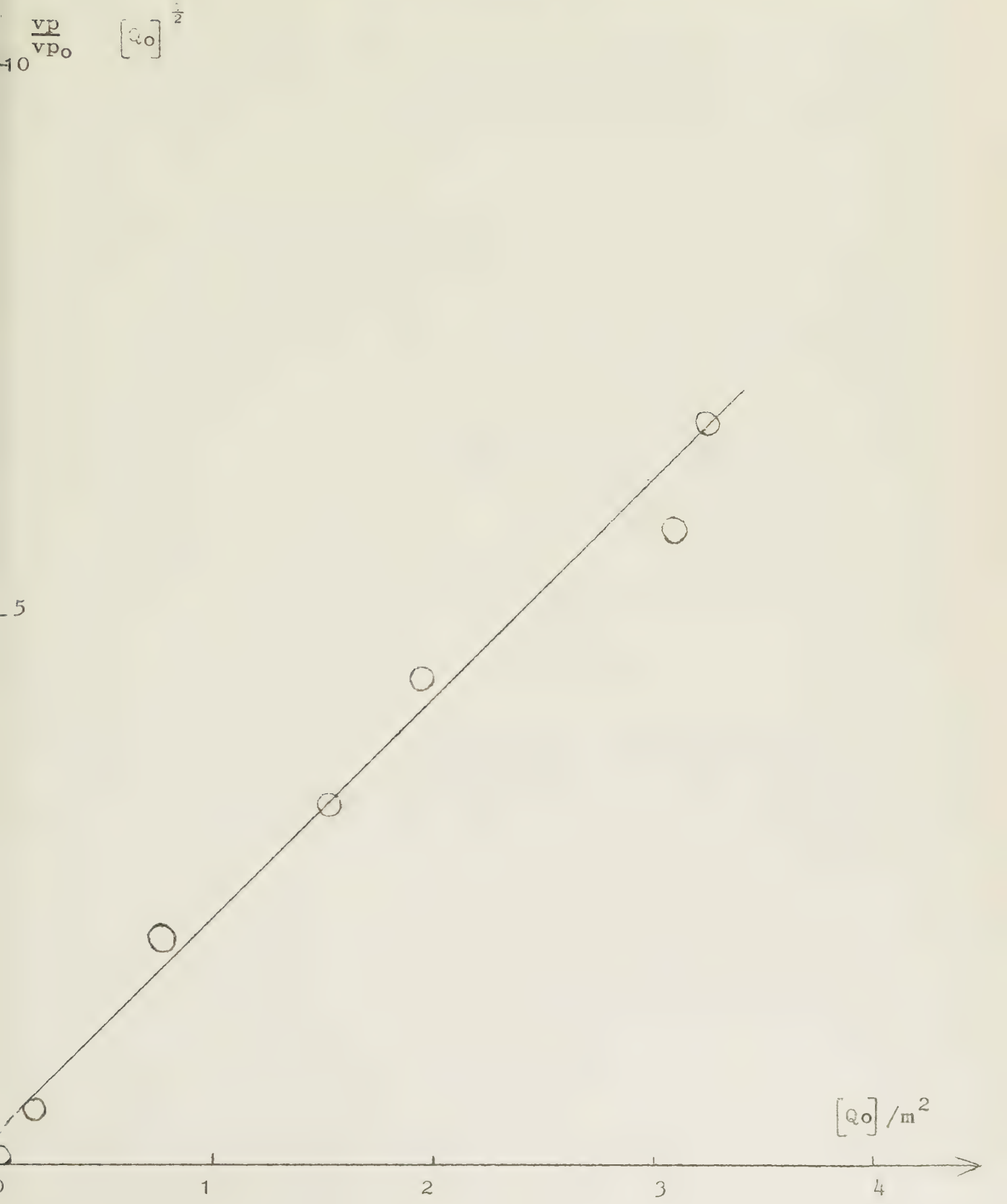
Le tableau II donne le nombre de milliéquivalents de quinone par m^2 dosés sur les échantillons étudiés.

Si la vitesse de polymérisation est liée à la transformation des quinones en aroxyles et en hydroquinones, l'équation (VIII) s'écrit :

$$\frac{vp}{vp_o} [Q_o]^{1/2} = \frac{[Q_o]}{(ab)^{1/2}} + \left(\frac{a}{b}\right)^{1/2}$$

Nous constatons sur la figure 17 que cette relation est bien vérifiée expérimentalement pour les essais à 2 % de noir.

Fig. 17 INFLUENCE DU TAUX DE QUINONE PAR m^2 SUR LA VITESSE DE POLYMERISATION



Ceci confirme l'importance primordiale des réactions d'adsorption et de greffage par l'intermédiaire des quinones transformées en hydroquinones et en aroxyles pendant l'inhibition.

d) Influence de la concentration en monomère.

La concentration en noir étant maintenue constante, l'équation (VII) devient, en introduisant la valeur de vp_o :

$$vp = kp\left(\frac{ki}{kt}\right)^{1/2}\left[M\right]^2 \frac{1 + \frac{a}{[N]}}{\left(\frac{a^2}{[N]^2} + b\,\frac{a}{[N]}\right)^{1/2}}$$

soit

$$\boxed{vp = K\left[M\right]^2}$$

La vitesse de polymérisation dépend donc dans ce cas uniquement de la concentration en monomère. Dans le tableau VIII nous avons donné les différentes valeurs de vp_o et de vp en fonction de la concentration en monomère.

TABLEAU VIII

% monomère	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %
$[M]$ moles/l	1,59	3,19	4,77	6,36	7,93
vp_o (%/h)	0,08 %	0,30 %	0,74 %	1,60 %	2,70 %
vp (%/h)	0,11 %	0,85 %	2,60 %	3,50 %	5,30 %

On voit sur la figure 18 que vp et vp_o sont des fonctions linéaires de $[M]^2$ ce qui est conforme à l'équation : $vp = K [M]^2$

e) Influence de la température.

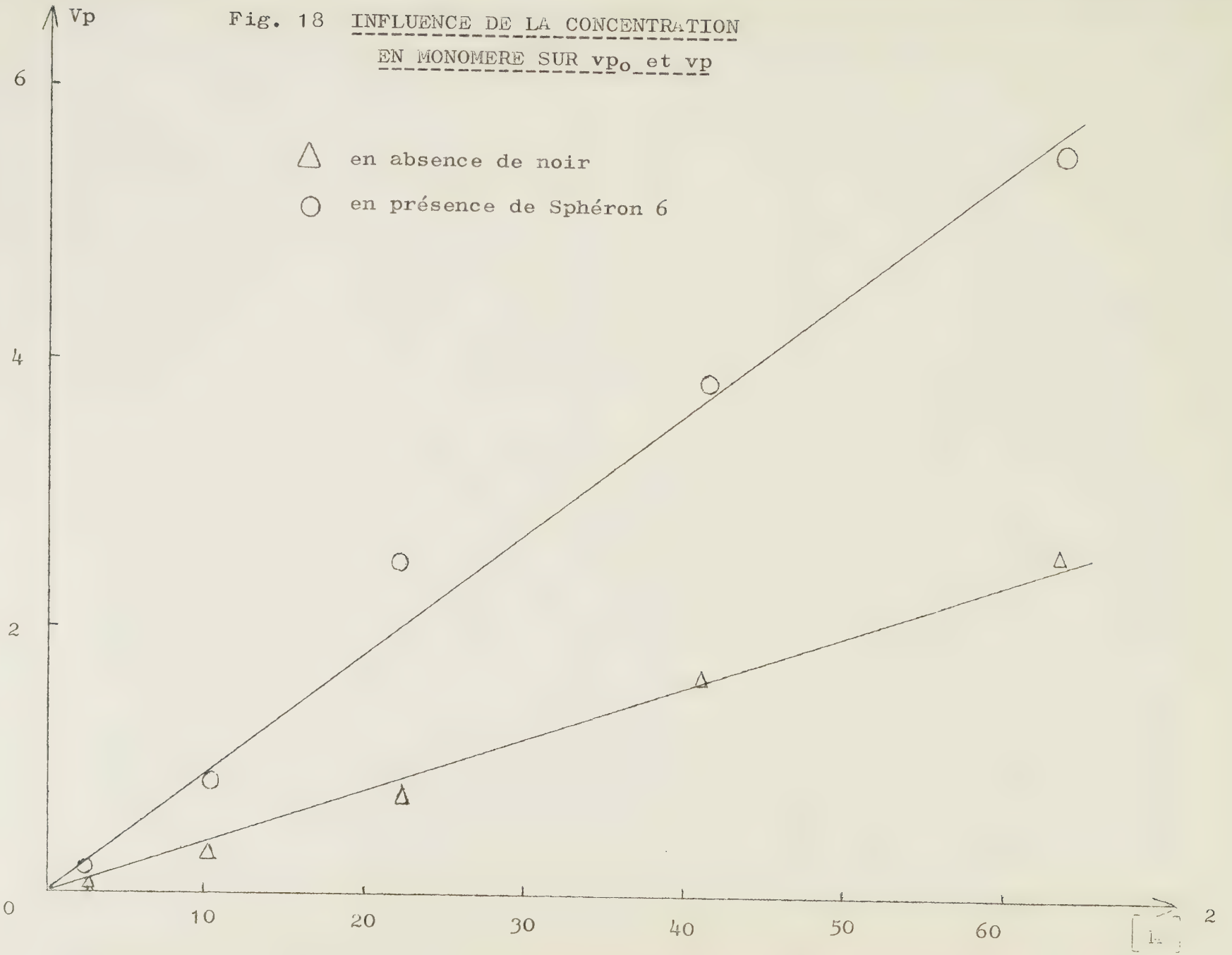
Si maintenant les concentrations en Sphéron 6 (5 %) et en monomère (4,77 moles/l) restant constantes nous faisons varier la température de polymérisation, la vitesse horaire de polymérisation est donnée par une expression analogue à celle proposée par RUBENS et BOYER (62) pour vp_o :

$$vp = K' \exp (- E'a/RT)$$

soit

$$\text{Log } vp = - \frac{E'a}{RT} + C^{ste}$$

Fig. 18 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN MONOMERE SUR vp_o et vp



La relation log vp = $f(\frac{1}{T})$ se vérifie expérimentalement sur la figure 19 où nous avons également tracé log vp_o = $f(\frac{1}{T})$ (cf. tableau IX).

L'énergie d'activation calculée d'après la pente de la droite représentative de l'équation ci-dessus est :

E'a = - 16,9 kcal/mole

Nous constatons que cette énergie E'a est inférieure à celle que l'on mesure en absence de noir.

TABLEAU IX

t°C	85°	95°	100°	105°
T°K	358°	368°	373°	378°
vp_o (%/h)	0,40 %	0,74 %	1,30 %	2 %
vp (%/h)	1,15 %	2,60 %	3 %	4,05 %

Conclusion

Le phénomène d'accélération semble pouvoir être décrit correctement si nous admettons que les chaînes en croissance s'adsorbent ou se greffent sur le noir par l'intermédiaire des quinones transformées en groupements hydroquinoniques et aroxyliques pendant les périodes d'inhibition et d'induction.

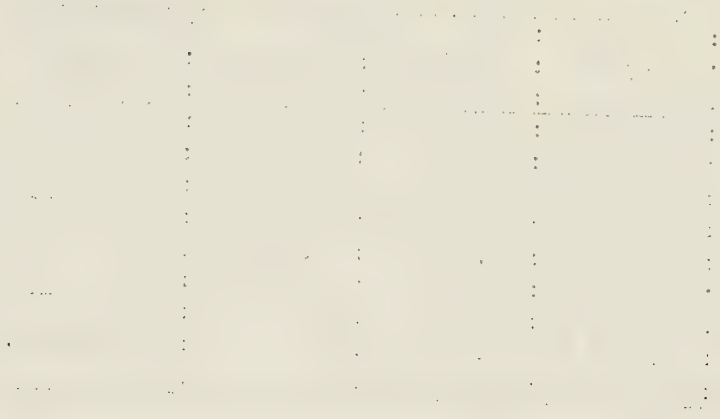
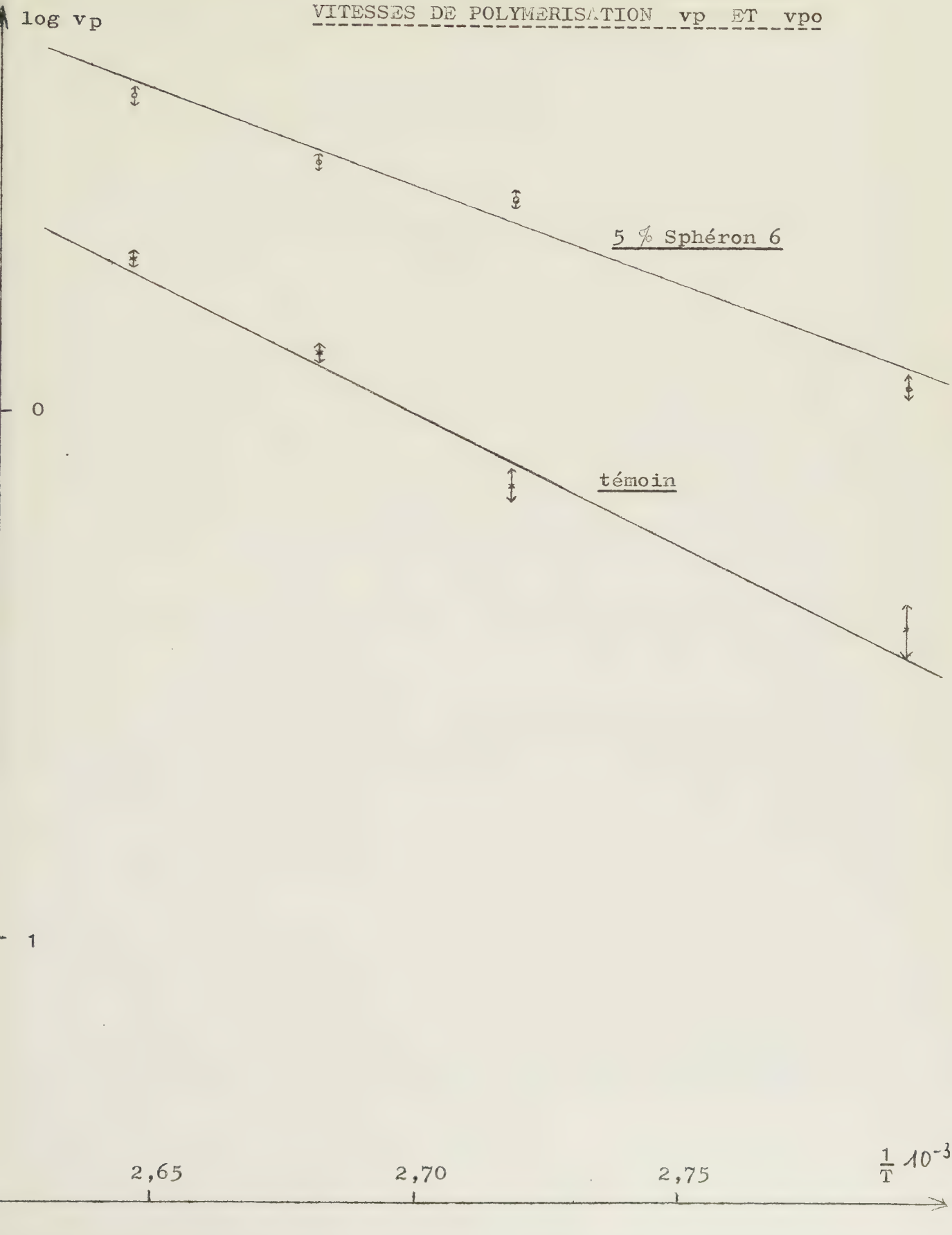


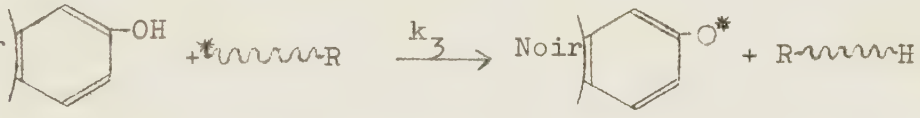
Fig. 19 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES VITESSES DE POLYMERISATION vp ET vpo



CHAPITRE V

ETUDE DES POIDS MOLECULAIRES

Au chapitre précédent nous avons mis en évidence que la surface des noirs de carbone était le siège de réactions de greffage et d'adsorption des chaînes en croissance ; ces réactions entraînaient l'augmentation de vitesse observée. Parallèlement nous avons vu que le noir peut agir comme agent de transfert, selon la réaction (5) déjà citée, prouvée par DEVINEY (26) au moyen de méthodes radiochimiques.

(5) 

Si la réaction d'adsorption prédominait, nous observerions une augmentation de poids moléculaire du polymère séparé, due à une constante de vitesse de terminaison des chaînes sur le noir inférieure à celle des macromolécules en solution. Dans le cas contraire, la réaction de transfert sur les hydrogènes hydroquinoniques diminuerait le poids moléculaire.

Afin de compléter les études cinétiques de la polymérisation du styrène en présence de noir et de déterminer laquelle des deux réactions est prépondérante dans la formation d'homopolymère nous avons examiné les poids moléculaires déterminés à partir du polymère séparé par centrifugation.

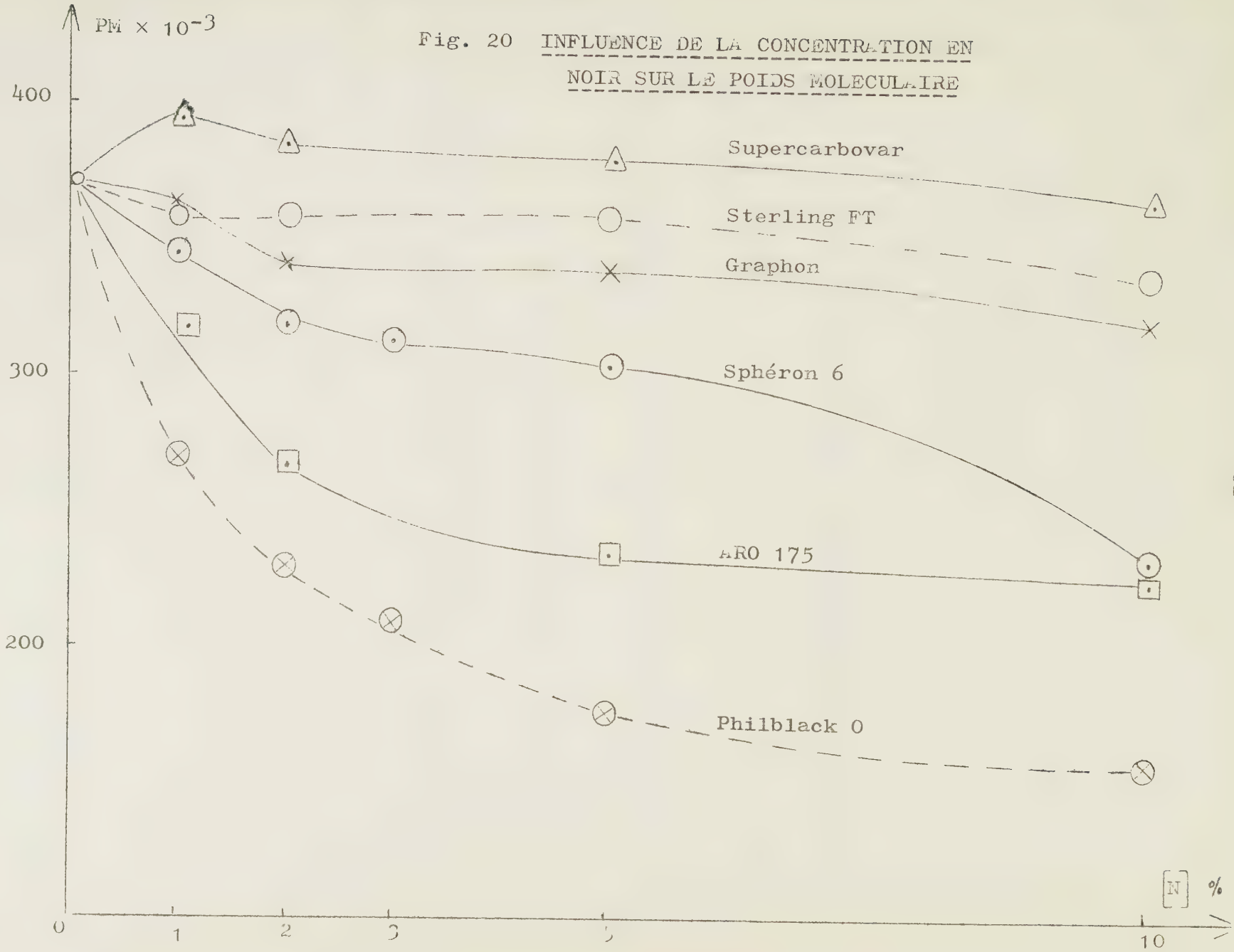
A - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans le tableau X nous avons noté les résultats obtenus pour les différentes concentrations en noir de carbone. Sur la figure 20, où nous avons porté les masses moléculaires en fonction de la concentration en noir, nous constatons que pour tous les noirs étudiés le poids moléculaire de l'homopolymère décroît quand le taux de noir augmente de 1 % à 10 %.

TABLEAU X

NOIRS	0 %	1 %	2 %	3 %	5 %	10 %
Carbolac 1	371 000	430 000	363 000		10 000	6 800
Supercarbovar		397 000	384 000		380 000	365 000
Sphéron 6		345 000	320 000	313 000	305 000	235 000
Graphon		364 000	340 000		340 000	321 000
ARO 175		316 000	278 000		235 000	225 000
Philblack O		270 000	230 000	210 000	176 000	156 000
Sterling FT		359 000	360 000		360 000	338 000

Fig. 20 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN NOIR SUR LE POIDS MOLECULAIRE



B - INTERPRETATION DES RESULTATS

I - Influence de la concentration en noir de carbone.

Le degré de polymérisation DP est donné par l'expression :

$$DP = \frac{\text{vitesse de propagation}}{\sum \text{vitesses de terminaison} + \sum \text{vitesses de transfert}}$$

Nous allons examiner différents cas selon l'origine du polymère séparé.

1) Le polymère séparé par centrifugation est amorcé par les radicaux R_3^* et R_4^*.

Dans ce cas l'expression du DP sera :

$$DP = \frac{kp\left[M\right]\left(\left[R_3^*\right] + \left[R_4^*\right]\right)}{kt\left[R_3^*\right]^2 + k't\left[R_3^*\right]\left[R_4^*\right] + k_3\left[R_3^*\right]\left[N\right] + k_4\left[R_4^*\right]\left[N\right] + k_5\left(\left[R_3^*\right] + \left[R_4^*\right]\right)\left(\left[M\right] + \left[S\right]\right)}$$

En introduisant les deux relations suivantes dans l'expression du DP

$$ki\left[M\right]^2 = kt\left[R_3^*\right]^2 + k't\left[R_3^*\right]\left[R_4^*\right] = kt\left[R_\circ^*\right]^2$$

$$vp = kp\left[M\right]\left(\left[R_3^*\right] + \left[R_4^*\right]\right)$$

nous obtenons

$$\frac{vp}{DP} = ki\left[M\right]^2 + k_3\left[R_3^*\right]\left[N\right] + k_4\left[R_4^*\right]\left[N\right] + k_5\left(\left[R_3^*\right] + \left[R_4^*\right]\right)\left(\left[M\right] + \left[S\right]\right)$$

De l'expression du degré de polymérisation en absence de noir DP_o nous pouvons déduire la valeur de $ki\left[M\right]^2$

$$DP_o = \frac{kp\left[M\right]\left[R_o^*\right]}{kt\left[R_o^*\right]^2 + k'_5\left[R_o^*\right]\left(\left[M\right] + \left[S\right]\right)}$$

$$kt\left[R_o^*\right]^2 = ki\left[M\right]^2 = \frac{vp_o}{DP_o} - k'_5\left[R_o^*\right]\left(\left[M\right] + \left[S\right]\right)$$

La relation donnant le DP devient :

$$\frac{vp}{DP} - \frac{vp_o}{DP_o} = k_3\left[R_3^*\right]\left[N\right] + k_4\left[R_4^*\right]\left[N\right] + \left\{\left(\left[M\right] + \left[S\right]\right)\left\{k_5\left(\left[R_3^*\right] + \left[R_4^*\right]\right) - k'_5\left[R_o^*\right]\right\}\right\}$$

Il est logique d'admettre que le transfert sur les groupements hydroxyles du noir de carbone est prépondérant par rapport à celui sur le monomère ou le solvant : nous allons donc négliger ce dernier terme.
Nous obtenons donc l'équation suivante :

$$\frac{vp}{DP} - \frac{vp_o}{DP_o} = k_3\left[R_3^*\right]\left[N\right] + k_4\left[R_4^*\right]\left[N\right]$$

Nous allons faire diverses hypothèses quant aux valeurs de k_3 et k_4 afin de déterminer lequel des deux transferts est prépondérant.

a) $k_4 \gg k_3$

Dans ce cas l'expression précédente devient :

$$\frac{vp}{DP} - \frac{vp_o}{DP_o} = k_4 \left[N\right]\left[R^*_o\right]\left(\frac{a^2}{\left[N\right]^2} + b\,\frac{a}{\left[N\right]}\right)^{-1/2}$$

soit :

$$\frac{vp}{DP} - \frac{vp_o}{DP_o} = \frac{k_4 \left[N\right]^2 \left[R^*_o\right]}{a}\left(1 + b\,\frac{\left[N\right]}{a}\right)^{-1/2}$$

Au chapitre précédent nous avions démontré que :

$$\left(1 + b\,\frac{\left[N\right]}{a}\right)^{+1/2} = \frac{vp_o}{vp}\left(1 + \frac{\left[N\right]}{a}\right)$$

En introduisant cette valeur dans l'expression du DP, nous obtenons tous calculs faits :

$$\frac{\left[N\right]^2}{\frac{DP_o}{DP} - \frac{vp_o}{vp}} = C^{ste} + C^{ste}\left[N\right]$$

Cette relation n'étant pas vérifiée par l'expérience, nous allons examiner l'autre cas où $k_3 \gg k_4$.

b) $k_3 \gg k_4$

L'expression du DP devient alors :

$$\frac{vp}{DP} - \frac{vp_o}{DP_o} = k_3 \left[N\right]\left[R_o^*\right] \frac{a}{[N]} \left(\frac{a^2}{[N]^2} + b \frac{a}{[N]}\right)^{-1/2}$$

soit :

$$\frac{vp}{DP} - \frac{vp_o}{DP_o} = \frac{k_3 \left[R_o^*\right] a}{\frac{a}{[N]} \left(1 + b \frac{[N]}{a}\right)^{1/2}}$$

En remplaçant comme précédemment $\left(1 + b \frac{[N]}{a}\right)^{1/2}$ par $\frac{vp_o}{vp} \left(1 + \frac{[N]}{a}\right)$ et vp_o par $kp \left[M\right]\left[R_o^*\right]$ dans le second membre, nous obtenons la relation :

$$\frac{vp}{DP} - \frac{vp_o}{DP_o} = \frac{k_3 \left[R_o^*\right]\left[N\right] vp}{kp \left[M\right]\left[R_o^*\right]\left(1 + \frac{[N]}{a}\right)}$$

soit l'équation IX :

(IX)
$$\boxed{\frac{DP}{1 - \frac{vp_o}{DP_o} \frac{DP}{vp}} = \frac{1}{C_n} \frac{[M]}{[N]} + \frac{1}{C_n} \frac{[M]}{a}}$$

$C_n = \frac{k_3}{kp}$ étant la constante de transfert sur le noir.

Pour une concentration en monomère et une température données le premier membre de l'équation IX devrait être une fonction linéaire de $\frac{1}{[N]}$. Aux erreurs de l'expérience près ceci se vérifie sur les figures 21 et 22 pour tous les noirs sauf pour le Carbolac 1 et le Supercarbovar. Nous constatons également la faible influence de la concentration en noir sur les degrés de polymérisation trouvés en présence de Graphon ou de Sterling FT. Sur la figure 21 nous avons également porté les résultats calculés à partir des valeurs trouvées par DEVINEY (26) et qui semblent vérifier la même relation (cf. Tableau XI).

TABLEAU XI

% Noir U_1	vp (%/h)	P. M.
0	1,33	339 000
10	1,98	155 000
13		136 400
20	1,95	102 000
23		79 800
48		31 100

Comme nous ne disposions pas de toutes les valeurs de vp nous avons choisi vp = 1,95 %/h. Mais nous n'avons pas tenu compte de l'essai à 48 % de noir U_1 pour lequel la

Fig. 21 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN NOIR SUR LE DEGRE DE POLYMERISATION

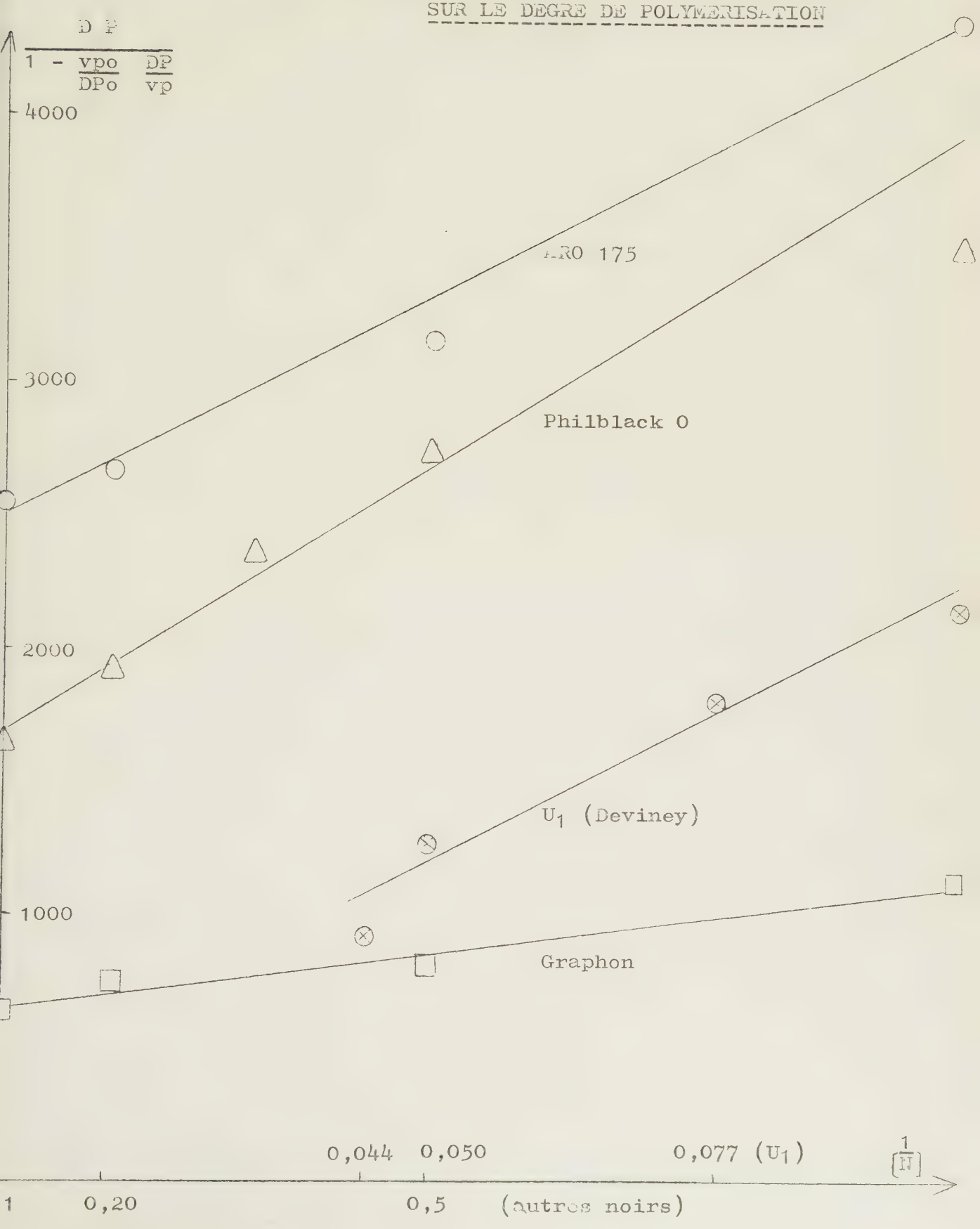
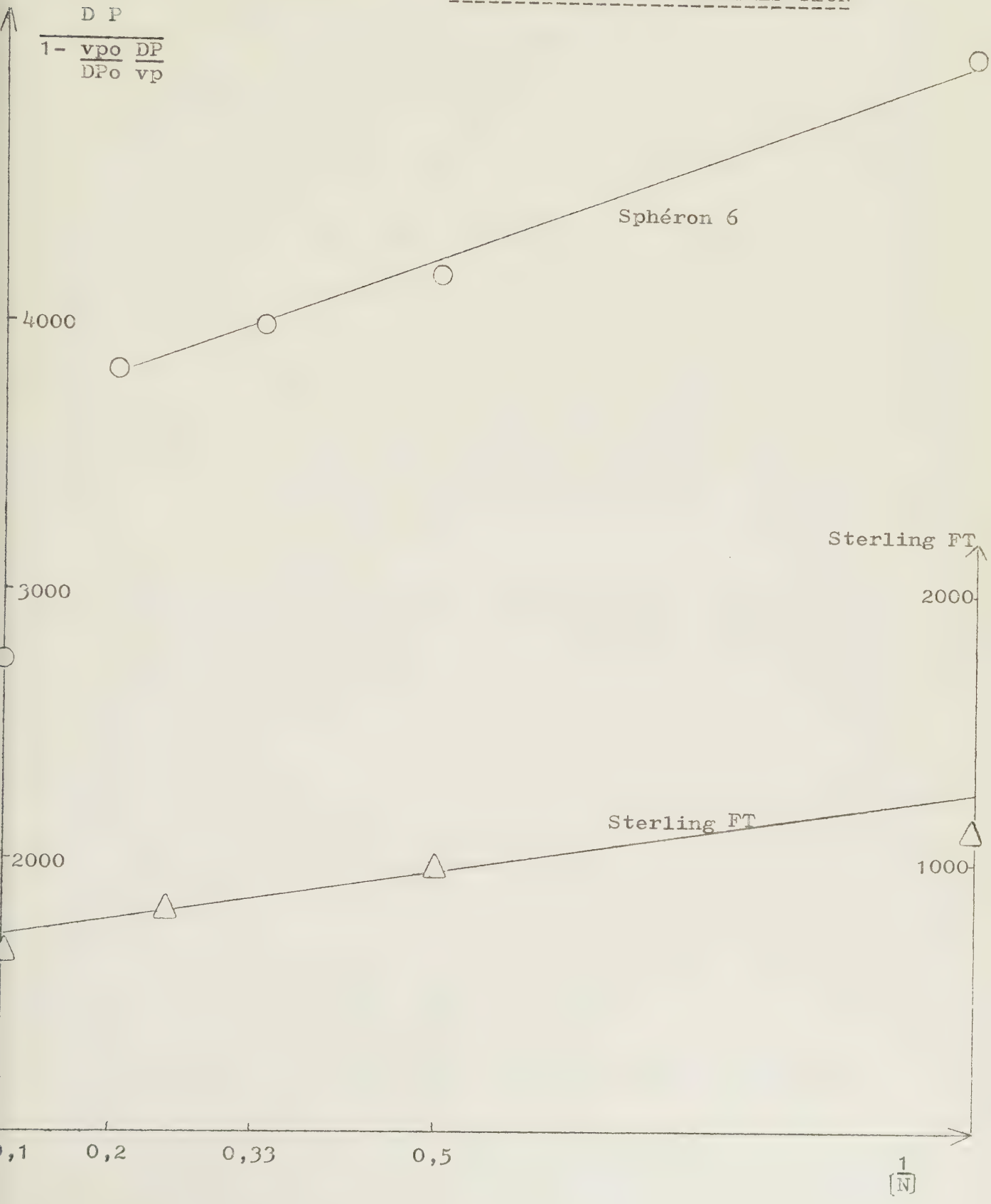


Fig. 22 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN NOIR SUR LE DEGRE DE POLYMERISATION



vitesse de polymérisation est sans doute faible.

Remarque : si comme au chapitre précédent nous supposons de nouveau que $\frac{a^2}{[\,\cdot\,]^2}$ est négligeable devant $b\,\frac{a}{[N]}$ dans l'expression

$$\frac{vp}{DP}\cdot\frac{vp_o}{DP_o} = k_3\left[R_o^*\right]\, a\left(\frac{2}{[N]^2} + b\,\frac{a}{[N]}\right)^{-1/2}$$

nous obtenons l'équation X :

$$(X) \qquad \boxed{\frac{vp}{DP} = \frac{vp_o}{DP_o} + k_3\left(\frac{ki}{kt}\right)^{1/2}\left(\frac{a}{b}\right)^{1/2}[M][N]^{1/2}}$$

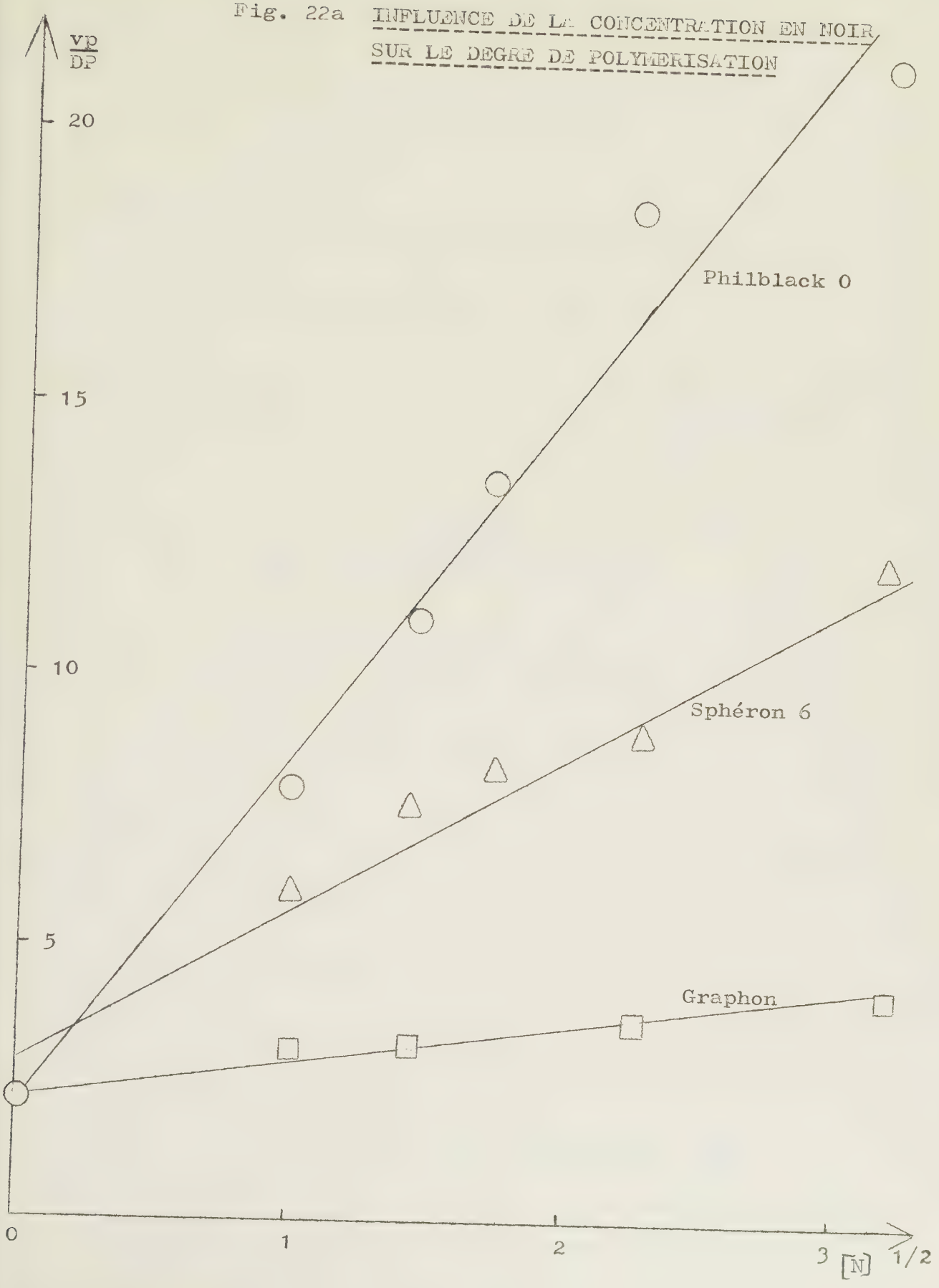
qui peut être vérifiée par l'expérience pour tous les noirs sauf pour le Carbolac 1 et le Supercarbovar, les noirs ARO 175 et U_1 donnant avec cette simplification une moins bonne concordance (figure 22 a).

2) Si nous supposons que l'homopolymère provient uniquement de la polymérisation en solution, il sera du aux radicaux R_3^* seuls. Nous obtenons alors, tous calculs faits, une relation du type :

$$\frac{\left(\frac{DP_o}{DP}\cdot\frac{vp}{vp_o} - 1\right)}{[N]} = C^{ste}.vp$$

qui n'est pas vérifiée par l'expérience. Ceci est donc une

Fig. 22a INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN NOIR SUR LE DEGRE DE POLYMERISATION



preuve supplémentaire du fait que le polymère séparé par centrifugation est produit par les radicaux R_3^* et R_4^*.

II - Influence de la concentration en monomère.

1) En absence de noir de carbone.

Dans ce cas il nous faut tenir compte du transfert sur le monomère et le solvant, et le degré de polymérisation DP_o en absence de noir est donné par la relation :

$$DP_o = \frac{kp \left[M\right]\left[R_o^*\right]}{kt \left[R_o^*\right]^2 + k_6 \left[R_o^*\right]\left[M\right] + k_7 \left[R_o^*\right]\left[S\right]}$$

Nous obtenons ainsi l'équation de MAYO (65)

$$\frac{1}{DP_o} = \frac{1}{DP_o^\circ} + C_s \frac{\left[S\right]}{\left[M\right]}$$

DP_o° étant le degré de polymérisation en absence de solvant,

$C_s = \frac{k_7}{kp}$ la constante de transfert sur le solvant,

$\left[S\right]$ la concentration en solvant en moles/l.

Dans le tableau XII nous avons noté les poids moléculaires obtenus pour les différentes concentrations en monomère :

- en absence de noir (PM_o)
- en présence de 1,355 g de Sphéron 6 (PM).

TABLEAU XII

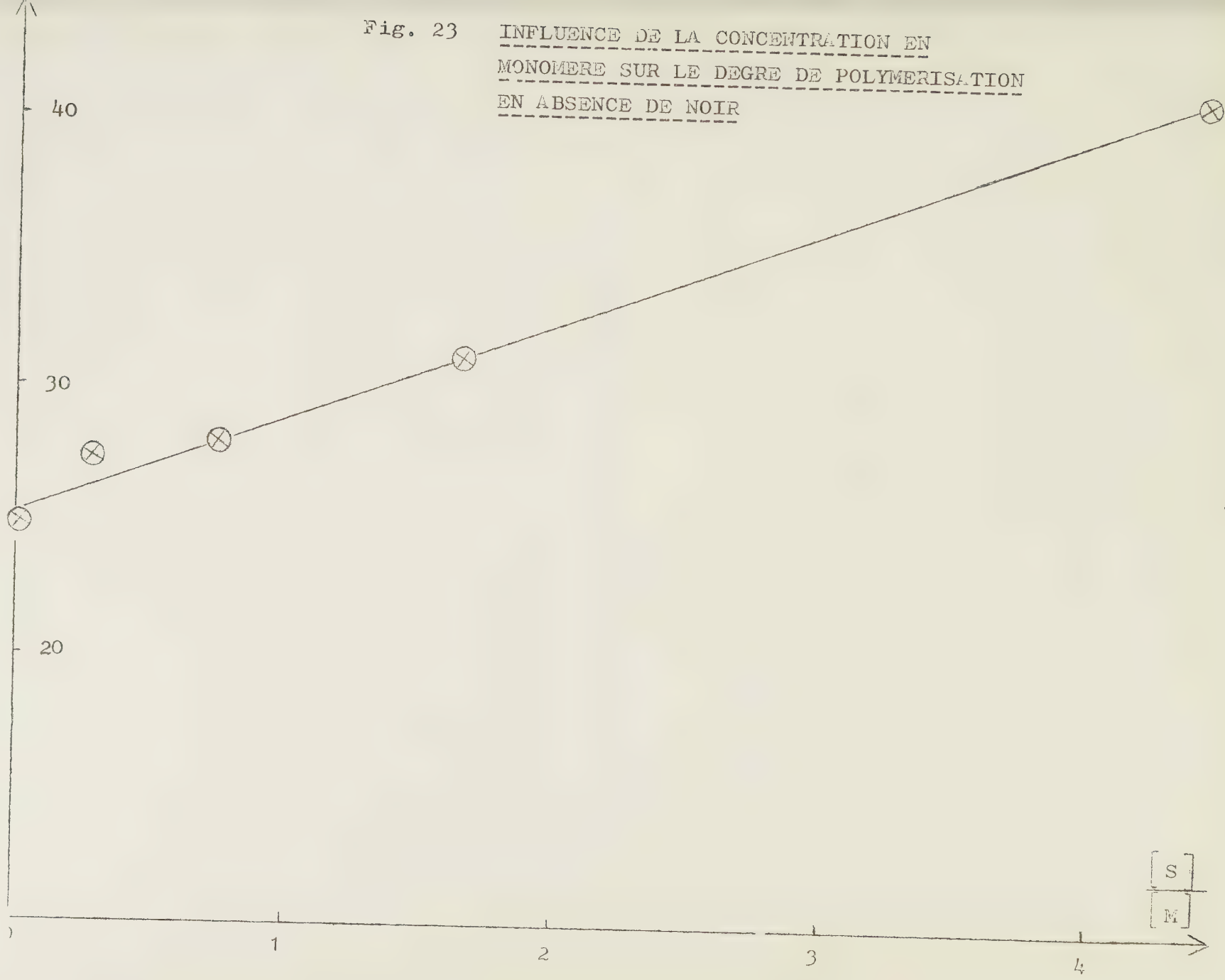
$[M]$ moles/l	$\frac{[S]}{[M]}$	PM_o	PM
1,59	4,40	254 000	67 500
3,19	1,64	336 000	303 000
4,77	0,725	371 000	305 000
6,36	0,272	378 000	424 000
7,93	0	422 000	446 000

D'après l'équation de MAYO, $\frac{1}{DP_o}$ doit être une fonction linéaire du rapport $\frac{[S]}{[M]}$; ceci se vérifie bien sur la figure 23 et la valeur de la constante de transfert sur le toluène, déterminée par la pente de la droite est de $C_s = 3,7.10^{-5}$ à 95°C. Cette valeur est en bon accord avec celles indiquées dans la littérature :

à 60°C $C_s = 1,25.10^{-5}$ (66)

à 100°C $C_s = 6,50.10^{-5}$ (66)

Fig. 23 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN MONOMERE SUR LE DEGRE DE POLYMERISATION EN ABSENCE DE NOIR



2) En présence de noir de carbone.

La concentration en noir de carbone restant constante, l'équation IX peut s'écrire :

$$\frac{DP}{1 - \frac{vp_o}{DP_o}\frac{DP}{vp}} = B\left[M\right]$$

Cette relation se vérifie de façon assez satisfaisante sur la figure 24.

III - Influence de la température de polymérisation.

Si la température de polymérisation augmente, ki et kt croissent, donc la valeur des poids moléculaires obtenus en absence de noir aura tendance à baisser. En présence de noir de carbone, les poids moléculaires doivent être inférieurs à ceux des essais témoins, cette baisse étant due au transfert sur le noir. Ceci se vérifie dans le tableau XIII où sont notéesles valeurs des poids moléculaires obtenus pour les différentes températures de polymérisation.

Fig. 24 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN MONOMERE SUR LE DP EN PRESENCE DE SPHERON 6

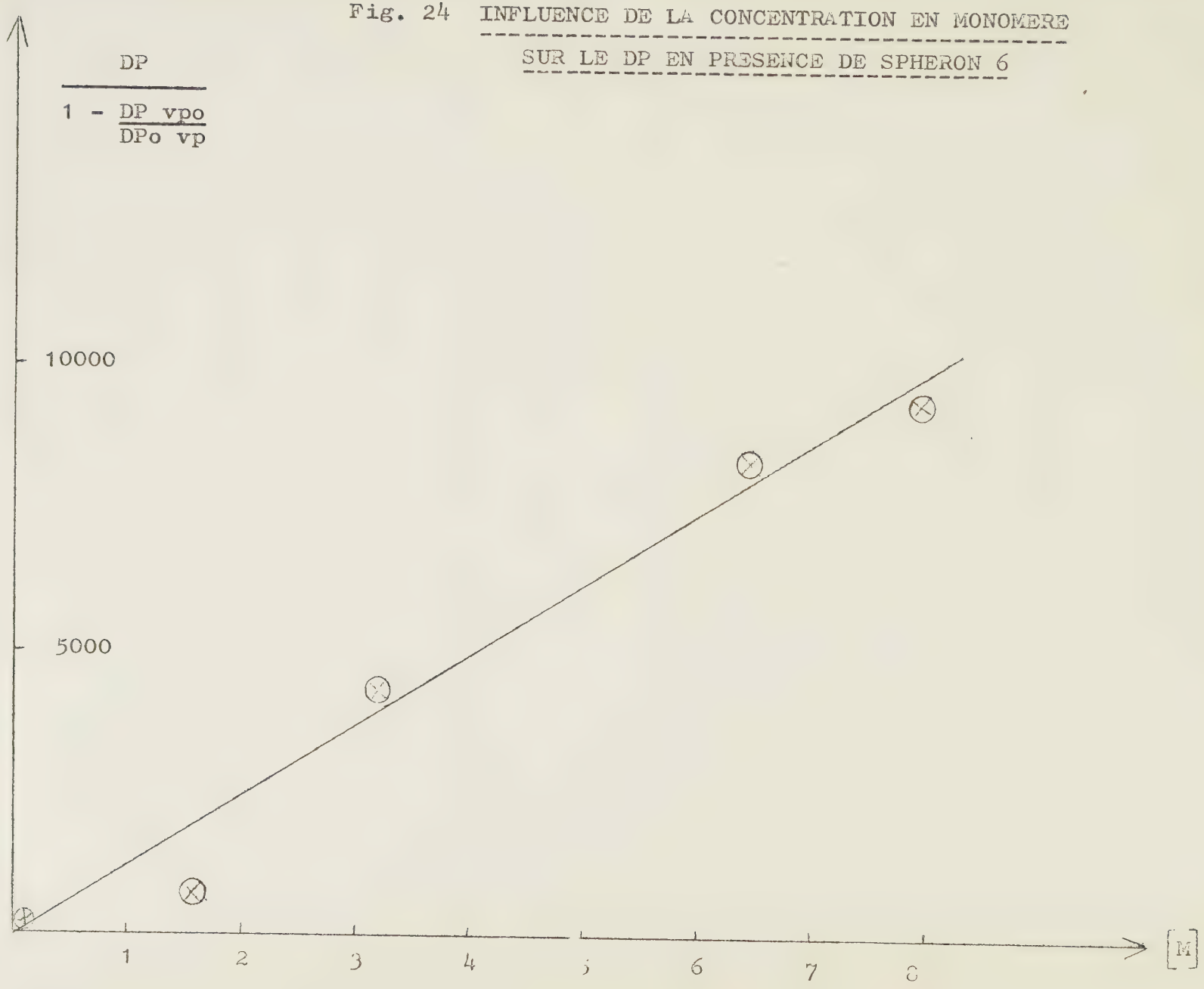


TABLEAU XIII

T°K	PM_o	PM (5 % Sphéron 6)
358°	467 000	400 000
368°	371 000	305 000
373°	353 000	276 000
378°	299 000	250 000

1) En absence de noir de carbone.

Si nous tenons uniquement compte du transfert sur le monomère, nous pouvons admettre avec RUBENS et BOYER que

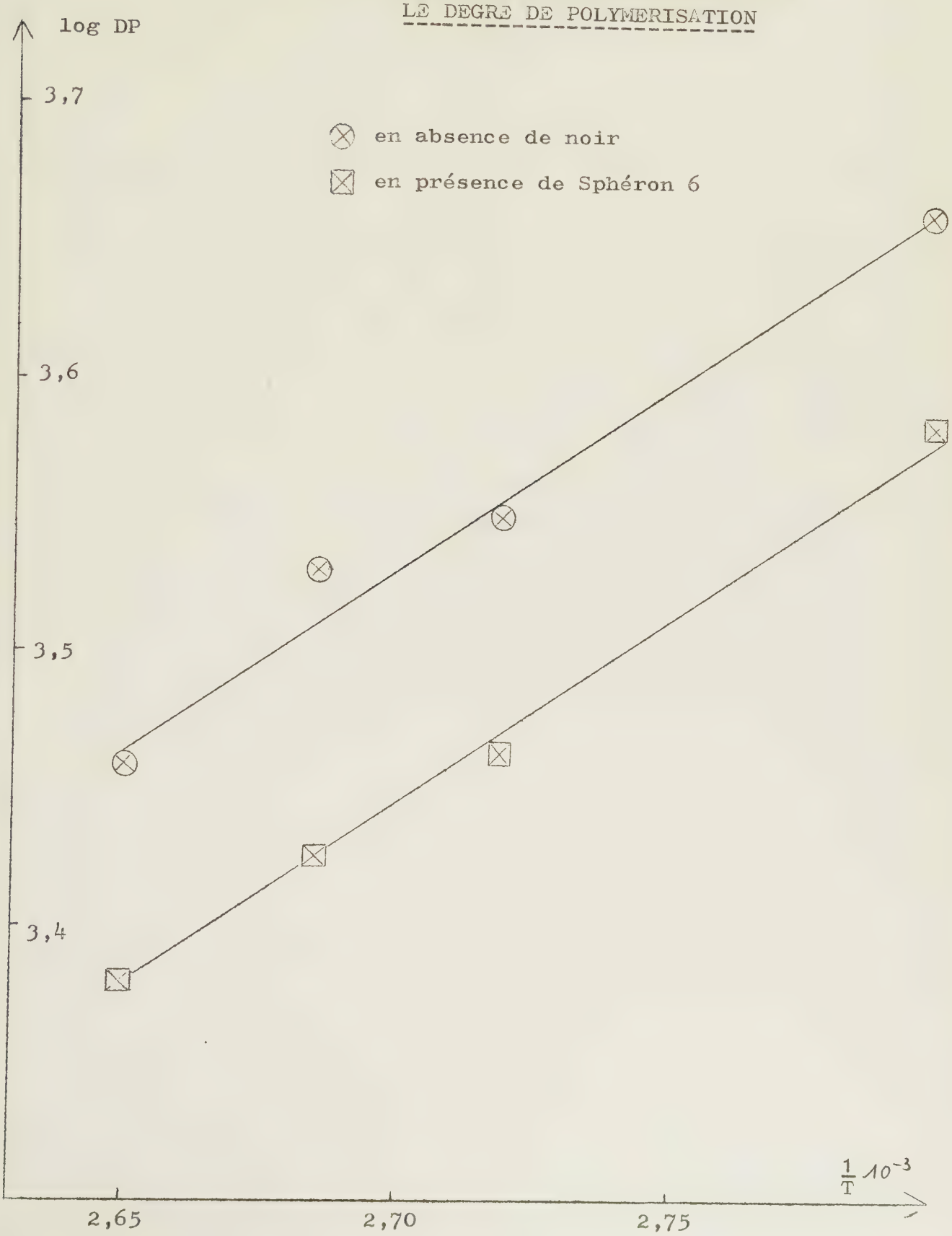
$$\log DP_o \text{ est fonction de } \frac{1}{T} \quad (67)$$

ce qui est bien vérifié sur la figure 25.

2) En présence de noir de carbone.

Dans ce cas nous ne tiendrons compte que du transfert sur le noir et par analogie avec ce qui précède nous pouvons écrire que log DP est fonction de $\frac{1}{T}$, relation qui se vérifie également sur la figure 25.

Fig. 25 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE DEGRE DE POLYMERISATION



Conclusion.

Compte tenu des erreurs expérimentales, de la polydispersité croissante avec le taux de noir, mise en évidence par DEVINEY et des approximations inhérentes à la théorie, l'étude des poids moléculaires des homopolymères obtenus lors de l'étude de la polymérisation thermique du styrène en présence de différents noirs, vérifie de façon satisfaisante le schéma réactionnel proposé.

Nous avons pu ainsi montrer que le noir de carbone joue simultanément le rôle d'adsorbant entraînant une augmentation de vitesse par suite d'une constante de vitesse de terminaison plus faible et celui de transféreur de chaînes. Pour la plupart des noirs étudiés, il apparaît que le phénomène de transfert est celui qui prédomine ; seule la polymérisation en présence de Supercarbovar conduit à des DP systématiquement plus élevés.

CHAPITRE VI

ETUDE DU TAUX DE GREFFAGE DE POLYSTYRENE SUR LES NOIRS

Au chapitre II nous avons vu qu'il était possible de séparer par centrifugation l'homopolymère en solution du noir de carbone porteur de chaînes macromoléculaires. Ce noir récupéré est dispersable dans tous les solvants du polystyrène pour y donner des suspensions stables.

DONNET et ses collaborateurs puis OHKITA (30) (32) ont montré que cette dispersibilité était liée au greffage des chaînes de polystyrène à la surface du noir ; mais à ce phénomène de greffage se superpose une adsorption de polystyrène par le noir comme l'ont montré de nombreux auteurs et notamment KISELEV (68).

Plusieurs centrifugations successives permettent d'éliminer pratiquement tout le polymère adsorbé.

Nous allons examiner les taux de fixation de polystyrène sur les différents noirs.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Il semble bien que la dispersibilité des noirs "centrifugés" soit liée au greffage des chaînes sur le noir puisqu'une simple adsorption de polystyrène sur du noir n'a pas permis d'obtenir des suspensions stables : le noir décante très rapidement alors que nous avons conservé pendant des mois "une solution" de noir greffé, dans du toluène.

Par ailleurs nous avons vu que le Graphon "centrifugé" décantait au bout de quelques heures : dans ce cas le taux de greffage de chaînes de polystyrène doit être relativement peu élevé puisque la teneur en oxygène de ce noir graphité est extrêmement faible et n'est pratiquement pas détectable à l'analyse élémentaire. Nous avons également constaté qu'un noir réduit et méthylé ne donnait pas lieu au greffage.

Afin de déterminer le poids de polymère retenu par les noirs de carbone, nous avons soumis les noirs "centrifugés" à une analyse élémentaire. De l'augmentation de leur taux d'hydrogène nous avons calculé le pourcentage de polystyrène fixé, qui est déterminé par rapport au poids de noir. Les résultats obtenus pour les différents noirs de carbone sont notés dans le tableau XIV. GELDREICH (25) avait trouvé pour le Philblack O un taux de fixation de polystyrène de 10 %.

D'autre part le poids de polystyrène fixé par le noir est très faible puisqu'il ne représente qu'environ 2 % du poids d'homostyrène formé parallèlement.

TABLEAU XIV

Essais à	% Polymère fixé sur					
	Graphon	Sterling FT	Sphéron 6	ARO 175	Super-carbovar	Carbolac 1
1 %			8,2 %	11,1 %		
2 %	1,6 %	2,3 %	7,7 %	12,6 %	13,9 %	0 %
5 %		2,1 %	11,8 %	11,6 %	12,5 %	
10 %		1,8 %	9,9 %		12,3 %	
Moyenne	1,6 %	2,1 %	9,4 %	11,8 %	12,9 %	0 %
Adsorption simple	0,5 %					

D'après notre technique de séparation le polymère qui reste fixé après plusieurs centrifugations et remises en suspension, est adsorbé de façon irréversible ou greffé.

II - INTERPRETATION DES RESULTATS.

On observe que le poids de polymère fixé de façon irréversible par une adsorption simple est toujours très faible, de l'ordre de 0,5 % au maximum.

Dans certains cas et notamment dans celui du Carbolac 1 la quantité de polystyrène fixé est pratiquement nulle ; par contre pour les autres noirs on constate effectivement un taux de polystyrène relativement élevé, attribuable à une réaction de greffage.

Dans le cas du Graphon dont la teneur en oxygène n'est pas déterminable par analyse élémentaire il est logique d'admettre que le polystyrène est essentiellement fixé par une adsorption irréversible.

D'après ce résultat il semble qu'on puisse relier le taux de greffage à la teneur en quinones du noir, qui peut être exprimée par gramme ou par m^2.

Sur la figure 26, nous constatons effectivement que le taux de greffage est une fonction croissante de la teneur en quinones par gramme exception faite pour le Carbolac 1 qui est un noir colorant.

En tenant compte de la surface spécifique des différents noirs on peut également porter le taux de greffage en fonction de la teneur en quinones par m^2. Là encore se manifeste une anomalie pour le Carbolac 1 et aussi pour le Supercarbovar qui est un autre noir colorant (figure 27).

Fig. 26 INFLUENCE DU TAUX DE QUINONE SUR LE TAUX DE GREFFAGE

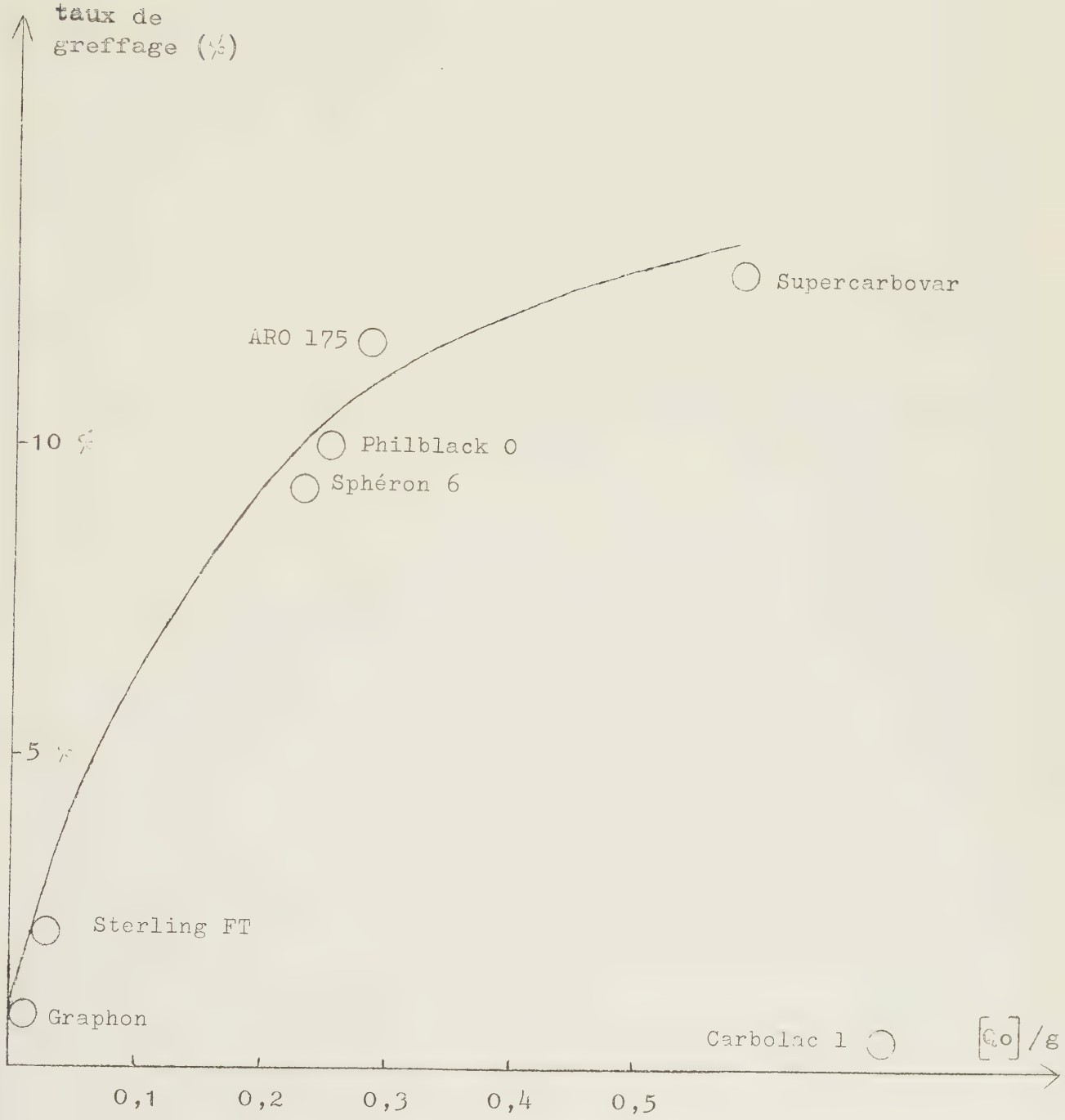
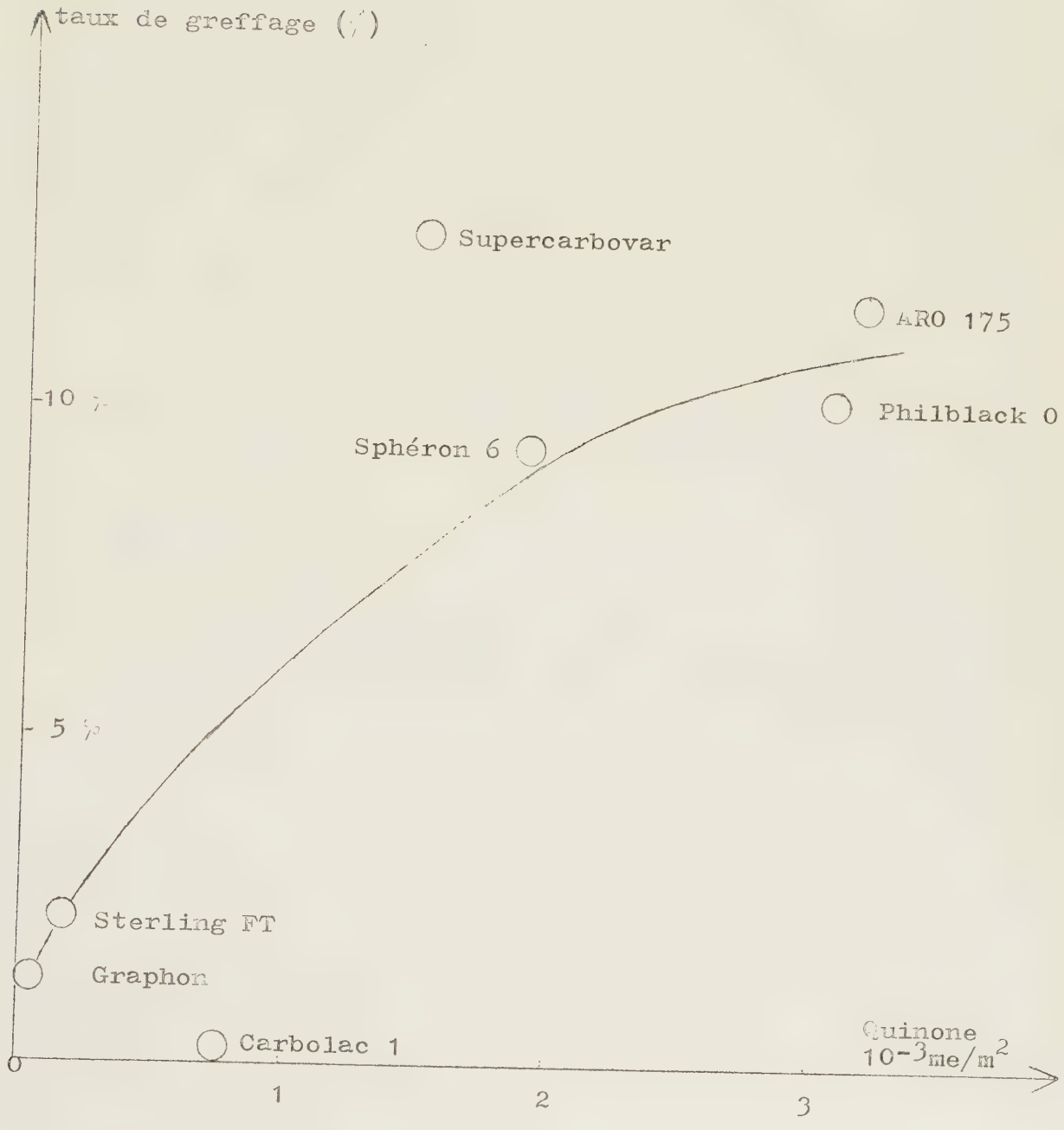


Fig. 27 INFLUENCE DU TAUX DE QUINONE/m^2 SUR LE TAUX DE GREFFAGE



Les phénomènes semblent donc plus complexes pour les noirs colorants puisque pour le Carbolac 1 nous n'observons pas de fixation de polystyrène. Ce noir présente une grande porosité comme le montre la comparaison entre la surface spécifique B. E. T. (950 $m^2/g.$) et la surface déterminée par microscopie électronique (264 $m^2/g.$). Nous pouvons vraisemblablement admettre pour des raisons d'empêchements stériques que le phénomène de greffage est très difficile sur la portion de surface qui est située à l'intérieur de pores étroits inaccessibles aux chaînes en croissance ; le phénomène d'adsorption-désorption devient alors le principal responsable de l'augmentation de la vitesse de polymérisation.

Dans le cas du Supercarbovar la porosité est sans doute moins grande que dans le cas du Carbolac 1 et le greffage est plus facile.

Conclusion.

Comme les phénomènes d'inhibition, d'accélération et de baisse du degré de polymérisation, le phénomène de greffage est lié au taux de quinones superficielles des noirs du moins pour les noirs à pouvoir renforçant.

Remerciements.

Nous tenons à remercier Monsieur P. CALME ainsi que le laboratoire de microanalyse du C. R. M. qui ont aimablement effectué les analyses élémentaires des noirs de carbone.

CONCLUSION GENERALE

L'étude de la polymérisation thermique du styrène en présence de différents noirs de carbone a permis de montrer que les phénomènes d'inhibition et d'accélération avaient un caractère général et étaient liés à la présence de groupes oxygénés superficiels des noirs.

Plus particulièrement nous avons pu confirmer que le pouvoir inhibiteur du noir est conditionné par la présence des groupes quinoniques ou aroxyliques en surface des particules des différents types de noir étudiés.

L'accélération de la polymérisation en présence de noir de carbone semble pouvoir être attribuée à une constante de vitesse de terminaison moins grande pour les chaînes adsorbées ou greffées. Nous avons pu interpréter quantitativement ce phénomène en nous basant sur la loi d'adsorption de LANGMUIR-HINSHELWOOD. Comme pour l'inhibition nous avons mis en évidence l'importance du taux de quinonesainsi que, dans ce cas, celle de la surface spécifique.

Par ailleurs l'influence du noir de carbone sur les poids moléculaires de l'homopolymère formé simultanément se traduit par une baisse du degré de polymérisation due à une réaction de transfert des chaînes en croissance avec les groupes réactifs du noir de carbone.

Enfin il nous a été possible de montrer que le taux de greffage dépend des caractéristiques des noirs et plus particulièrement de la teneur en quinones.

L'influence des groupes quinoniques semble aussi bien essentielle pour l'inhibition que pour l'accélération et le greffage.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1) M. L. STUDEBAKER
Kautschuk u. Gummi, 10, 193, (1953).

2) H. WESTLINNING
Kautschuk u. Gummi, 12, WT 116, (1959).

3) R. HOUWINK
Ind. Rubber World, 63, 417, (1952).

4) P. MASON
J. Appl. Polym. Sci., 4, 11, (1961).

5) W. KRUSE
Koll. Zeit., 136, 152, (1954).

6) L. M. COHAN et J. F. MACKEY
Rubber Age, 55, 583, (1944).

7) D. PARKINSON
Trans. Inst. Rubber Ind., 19, 131, (1943)
Trans. Inst. Rubber Ind., 24, 267, (1949).

8) H. HEERING et coll.
Kautschuk, 17, 1, (1941).

9) E. M. DANNENBERG et H. J. COLLYER,
Ind. Eng. Chem., 41, 1607, (1949).

10) A. F. BLANCHARD
Proc. 3rd Rubber Technol. Conf. (London), 592, (1954).

11) C. ECKHARDT
Thèse présentée à la Faculté de l'Université de Strasbourg le 2 Juillet 1966.

12) R. S. STEARNS et B. L. JOHNSON
Ind. Eng. Chem., 43, 146, (1951).

13) R. S. BRADLEY
J. Coll. Sci., 11, 237, (1956).

14) W. D. SCHAEFFER, M. M. POLLEY et W. R. SMITH
Phys. Coll. Chem., 54, 227, (1950).
Ibid. J. Am . Chem. Soc., 73, 2161, (1951).

15) I. DROGIN, H. W. GROTE et F. W. DILLINGHAM
Ind. Eng. Chem., 36, 124, (1944).

16) J. V. HALLUM et H. V. DRUSHEL
J. Phys. Chem., 62, 1502, (1958).

17) M. L. STUDEBAKER
Rubber World, 127, 215, (1952)
Rubber Age, 77, 69, (1955)
Rubber Chem. and Tech., 30, 1400, (1957).

18) V. A. GARTEN et D. E. WEISS
Austr. J. Chem., 8, 68, (1955).

19) W. F. WATSON
Ind. Eng. Chem., 47, 1281, (1955)
Rubber Chem. Techn., 29, 1032, (1955).

20) J. W. WATSON et R. JERVIS
Kautschuk u. Gummi 12 WT 11-12, 14-16, 18-20 (1959).

21) J. B. DONNET, G. HENRICH et G. RIESS
Rev. Gén. Caout., 38, 1803, (1961).

22) J. B. DONNET, G. HENRICH et G. RIESS
Rev. Gén. Caout., 39, 583, (1962).

23) J. B. DONNET, G. HENRICH
Bull. Soc. Chim. France, 1609, (1960).

24) J. B. DONNET, L. GELDREICH, G. HENRICH, G. RIESS
Rev. Gén. Caout. 41, 519, (1964)

25) L. GELDREICH
Thèse présentée à la Faculté des Sciences de
Strasbourg le 29 Mars 1965.

26) M. L. DEVINEY JR et LE. WHITTINGTON
Fall. Meeting Chicago 13-15 Septembre (1967).

27) W. L. HAWKINS, N. A. WORTHINGTON, F. W. WINSLOW
Rubber Age, 88, 279, (1960).

28) F. R. CROMPTON
J. Appl. Polym. Sci., 6, 558, (1962).

29) W. F. ABBEY, B. C. CARLSON, R. T. ZIMMERMAN
Rubber Age, 86, 837, (1960).

30) K. OHKITA, N. KITAHARA, H. YAMASAKI
Nippon Gomu Kyokai-shi, 38, n° 1, (1965).

31) K. OHKITA, N. KITAHARA, I. TSUBATA, H. YAMASAKI et W. KOBAYASHI
Symposium on Carbon, Tokyo, (1964).

32) K. OHKITA, N. KITAHARA, I. TSUBATA
Kogyo Kagaku Zasshi, 67, 391, (1964).

33) S. A. CRYLOR
Brevets français 1 188 128 du 18/1/1959 et
1 215 166 du 15/4/1960
Brevet Allemand 1 116 406 (1961).

34) P. J. FLORY
J. Am. Chem. Soc., 59, 241, (1937).

35) C. WALLING
Free radicals in Solution, Wiley, New-York (1957).

36) G. S. HAMMOND et K. R. KOPECKY
J. Polym. Sci., 60, S 54, (1962).

37) S. W. BENSON
Foundations of Chemical Kinetics
Mc. Graw-Hill, New-York, (1960).

38) J. W. BREITENBACH et H. PREUSSLER
J. Polym. Sci., 4, 751, (1949).

39) M. C. R. SYMONS
J. Chem. Soc., 4344, (1955).

40) M. SZWARC
J. Polym. Sci., 19, 589, (1960).

41) J. B. DONNET et G. HENRICH
J. Polym. Sci., 46, 277, (1960).

42) G. KRAUS, J. T. GRUVER, K. W. ROLLMANN
J. Polym. Sci., 36, 564, (1959)
Proc. Conf. Carbon Buffalo, 4th, 291, (1959).

43) A. I. MEDALIA, E. HAGOPIAN et J. P. HALL
J. Polym. Sci., 57, 693, (1962).

44) J. B. DONNET, G. RIESS
Rev. Gén. Caout., 41, 429, (1964).

45) J. B. DONNET, E. PAPIRER
Rev. Gén. Caout. et Plast., 42, 389, (1965).

46) J. B. DONNET
"Les Carbones" Masson Ed. Tome II, 712-732.

47) J. B. DONNET, J. SCHULTZ,
VIII Conference on Carbon, Buffalo Juin (1967).

48) F. A. HECKMANN, D. F. HARLING
Rubber Chem. and Technol., 39, n°1, 1, (1966).

49) M. L. STUDEBAKER, E. W. D. HUFFMAN, A. C. WOLFE, L. G. NABORS
Ind. Eng. Chem., 48, 162, (1956).

50) D. RIVIN
4th Technol. Conf. (London), p. 1 (1962).

51) W. J. de BRUIN et Th. VAN DER PLAS
Rev. Gén. Caout., 41, 453, (1964).

52) H. P. BOEHM, E. DIEHL, W. HECK et R. SAPPOK
Angew. Chem., 76, 742, (1964).

53) H. P. BOEHM
Angew. Chem., 12, 617, (1966).

54) H. P. BOEHM
Ad. Catalysis, 16, 179, (1966).

55) V. A. GARTEN, D. E. WEISS
Ind. Chem., 35, 325, (1959).

56) A. MARCHAND
Annales de Chimie, 2, 469, (1957).

57) T. G. FOX, S. LOSHAEK
J. Polym. Sci., 15, 371, (1955).

58) R. H. BOUNDY, R. F. BOYER
Styrene, its Polymers, Copolymers and Derivatives,
Rheinhold Corp. New-York (1952).

59) R. H. EWART, H. C. TINGEY
même ouvrage page 334.

60) S. G. COHEN
J. Polym. Sci., 2, 511, (1947).

61) S. G. COHEN
J. Am. Chem. Soc., 67, 17, (1945)
69, 1057, (1947).

62) L. C. RUBENS et R. F. BOYER
Vinyl polymerization 1 Part I, page 147
(Marcel Dekker Inc.) N. Y., (1967).

63) C. H. BAMFORD et M. J. S. DEWAR
même ouvrage page 148.

64) J. C. JUNGERS et Coll.
Cinétique chimique appliquée
(Société des Etudes techniques) Paris (1958)

65) F. R. MAYO
J. Am. Chem. Soc., 65, 2324, (1943).

66) R. A. GREGG, F. R. MAYO
Discussions Faraday Soc., 2, 328, (1947).

67) G. E. HAM
Vinyl polymerization 1 Part I, page 152
(Marcel Dekker Inc.) N. Y. (1967).

68) E. K. BOGACHEVA, A. V. KISELEV et Yu. A. EL'TEKOV
Koll. Zhur., 27, 656, (1965).

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

ETAT DES CONNAISSANCES ACTUELLES 4

Chapitre I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - Caractérisation et purification des noirs

I) Généralités 7
II) Caractéristiques physiques et chimiques des noirs. 8
III) Purification des noirs de carbone 12

B - Technique de polymérisation

1) Purification du monomère 14
2) Purification du toluène 16
3) Confection des dilatomètres 16
4) Remplissage du dilatomètre 17
5) Conditions opératoires 18
6) Détermination du taux de conversion 19
7) Obtention du polymère 20

C - Séparation de l'homopolymère du noir 22

D - Détermination du poids moléculaire 23

Chapitre II

RESULTATS EXPERIMENTAUX 24

I - Dispersion dans le milieu réactionnel 29

II - Reproductibilité des essais 33

Chapitre III

ETUDE DU POUVOIR INHIBITEUR DES NOIRS DE CARBONE

I - Généralités 37

II - Influence des fonctions oxygénées 38

III - Etude des différents paramètres

1) Schéma réactionnel 38
2) Influence de la concentration en noir 44
3) Influence du taux de quinone 44
4) Influence de la concentration en monomère 47
5) Influence de la température de polymérisation .. 49

Chapitre IV

ETUDE DU POUVOIR CATALYTIQUE DES NOIRS DE CARBONE

I - Influence des fonctions oxygénées et de la concentration en noir 54

II - Influence de la durée de la période d'inhibition .. 57

III - Interprétation des résultats

1) Schéma réactionnel 60
2) Cinétique de la polymérisation thermique du styrène
a) en absence de noir de carbone 63
b) en présence de noir de carbone - Influence de la concentration en noir 65
c) Influence du taux de quinone 73
d) Influence de la concentration en monomère ... 75
e) Influence de la température 76

Chapitre V

ETUDE DES POIDS MOLECULAIRES 80

A - Résultats expérimentaux 81

B - Interprétation des résultats

I) Influence de la concentration en noir de carbone 83
II) Influence de la concentration en monomère
1) En absence de noir de carbone 92
2) En présence de noir de carbone 95
III) Influence de la température de polymérisation .. 95
1) En absence de noir de carbone 97
2) En présence de noir de carbone 97

Chapitre VI

ETUDE DU TAUX DE GREFFAGE DE POLYSTYRENE SUR LES NOIRS 100

I - Résultat expérimentaux 101

II - Interprétation des résultats 103

CONCLUSION GENERALE 107

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 109

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

"Etude d'un radical libre stable, le radical galvinoxyl"

Strasbourg, le 8 Février 1968
Le Président du Jury,

signé : H. BENOIT

VU et permis d'imprimer
Strasbourg, le 8 Février 1968

LE DOYEN,

signé :

J.H. VIVIEN